

# **Hydrodynamische Lyapunov-Moden in mehrkomponentigen Lennard-Jones-Flüssigkeiten**

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen  
Universität Chemnitz genehmigte Dissertation zur  
Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl. phys. Felix Karl Christian Drobniowski

geboren am. 9.2.1979      in Frankenberg(Sachsen)

eingereicht am 15.1.2010

Gutachter:

Prof. Dr. Günter Radons

Prof. Dr. Karl Heinz Hoffmann

Tag der Veteidigung: 22.06.2010

---

## Bibliographische Beschreibung

<b>Thema</b>	Hydrodynamische Lyapunov-Moden in mehrkomponentigen Lennard-Jones-Flüssigkeiten
<b>Art der Publikation</b>	Dissertation
<b>Ort</b>	Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
<b>Verfasser</b>	Felix Karl Christian Drobniewski
<b>Referat</b>	<p>Die Charakterisierung hochdimensionaler Systeme mit Lyapunov-Instabilität wird durch das Lyapunov-Spektrum und die zugehörigen Lyapunov-Vektoren ermöglicht. Für eine Vielzahl von derartigen Systemen (<i>Coupled-Map-Lattices</i>, <i>Hartkugel-Systeme</i>, <i>Systeme mit ausgedehnten Potentialen</i> ...) konnte durch die Untersuchung der Lyapunov-Vektoren die Existenz von hydrodynamischen Lyapunov-Moden nachgewiesen werden. Diese kollektiven Anregungen zeigen sich in Lyapunov-Vektoren, deren Lyapunov-Exponenten dem Betrage nach am kleinsten sind. Da Lyapunov-Exponenten charakteristische Zeitskalen innerhalb der Systeme repräsentieren, ist durch die Lyapunov-Moden eine Untersuchung des Langzeitverhaltens möglich. In dieser Arbeit werden die hydrodynamischen Lyapunov-Moden durch Molekulardynamiksimulationen von mehrkomponentigen Lennard-Jones-Flüssigkeiten untersucht. Die Charakterisierung der Lyapunov-Moden zeigt im weiteren eine Ähnlichkeit zu Dispersionsrelationen von Phononen.</p>
<b>Schlagworte</b>	Molekulardynamik, Lennard-Jones-Flüssigkeit, Lyapunov-Exponent, Lyapunov-Vektoren, Hydrodynamische Lyapunov-Moden, Statische und dynamische Strukturfaktoren

---



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Theoretisches / Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1	Strukturfaktoren in fluiden Systemen . . . . .	9
2.2	Modelle zur Simulation fluiden Systeme . . . . .	12
2.2.1	Hartkugelsysteme . . . . .	12
2.2.2	Systeme mit ausgedehnten Wechselwirkungspotentialen . . . . .	12
2.3	Hydrodynamische-Lyapunov-Moden . . . . .	14
2.3.1	Lyapunov-Exponenten /-Vektoren . . . . .	14
2.3.2	Hydrodynamische Lyapunov-Moden . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Simulationstheoretische Vorbetrachtungen</b>	<b>18</b>
3.1	Molekulardynamischer Teil des Programms . . . . .	18
3.1.1	Numerische Integration der Bewegungsgleichung . . . . .	19
3.1.2	Linearisierte Bewegungsgleichungen . . . . .	21
3.1.3	Präparation von Systemen . . . . .	22
3.1.4	Orthogonalisierungsroutine für die Bestimmung des Lyapunov-Spektrums . . . . .	23
3.2	Parallelisierungstechnik mittels MPI . . . . .	24
3.2.1	Grundzüge des Message Passing Interface (MPI) . . . . .	25
3.2.2	Einbindung in das Simulationsprogramm . . . . .	29
3.3	Berechnete Größen . . . . .	32
3.3.1	Mean Square Displacement $\langle r^2 \rangle$ . . . . .	32

---

3.3.2	Lyapunov-Spektrum . . . . .	33
3.3.3	Statische Korrelationsfunktionen . . . . .	34
3.3.4	Dynamische Korrelationsfunktionen . . . . .	35
3.3.5	Hydrodynamische Lyapunov-Moden . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>39</b>
4.1	Vorbetrachtungen zu den Simulationen . . . . .	39
4.2	1D-LJ-Systeme . . . . .	40
4.2.1	Alternierende Diatomare LJ-Kette . . . . .	41
4.2.2	Dispersionsrelation der binären Lennard-Jones-Ketten im Detail . . . . .	73
4.2.3	Zusammenfassung der 1D-Ergebnisse . . . . .	88
4.3	2D-LJ-Systeme . . . . .	90
4.3.1	Konvergenz der Lyapunov Spektren . . . . .	90
4.3.2	Monoatomares LJ-Gas . . . . .	93
4.3.3	Diatomares LJ-Gas . . . . .	95
4.3.4	Zusammenfassung der 2D-Ergebnisse . . . . .	101
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung / Ausblick</b>	<b>103</b>
5.1	Zusammenfassung . . . . .	103
5.2	Ausblick . . . . .	104
<b>6</b>	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>111</b>

---

# Kapitel 1

## Einleitung

*”In der Wissenschaft gleichen wir alle nur den Kindern, die am Rande des Wissens hier und da einen Kiesel aufheben, während sich der weite Ozean des Unbekannten vor unseren Augen erstreckt”*

*Isaac Newton*

Dieser Ausspruch Isaac Newtons ist, obgleich seit ihm einige Jahrhunderte ins Land gegangen sind, noch immer gültig, auch wenn seither inzwischen viel zum Verständnis der Welt im wissenschaftlichen Sinne hinzugefügt wurde. In dieser Arbeit wird versucht, einen weiteren Kieselstein aufzuheben und seine Bedeutung zu erkennen. Dabei werden sowohl Erkenntnisse aus Newtons Zeiten als auch die Hilfsmittel der neueren Zeit gebraucht werden. Insbesondere die seit Mitte des vergangenen Jahrhunderts immer weiter entwickelten Rechner sind für diese Arbeit ein unverzichtbarer Bestandteil. Wurden in den Anfangstagen noch aus heutiger Sicht urtümlich anmutende Riesen für erste Berechnungen eingesetzt, sind durch fortschreitende Entwicklung nun Probleme behandelbar, die damals als unerreichbar gegolten haben. Die Arbeitsweise ganzer Gruppen von Wissenschaftlern wurde durch diese Entwicklung grundlegend verändert. War vorher die analytische Berechnung der einzig begehbbare Weg, so bot sich nun zusätzlich der Weg der Numerik an. Ein Beispiel eines Lebenslaufes, der durch diese Wandlung ergriffen wurde, findet sich in ”50 Years of Computer Simulation — a Personal View” von Wm. G. Hoover ([H08]). Der Einsatz der Numerik auf PCs oder in Großrechnern ist inzwischen in nahezu alle Bereiche des Lebens vorgedrungen. Dadurch verbesserte sich das allgemeine Verständnis für die tieferen physikalischen Zusammenhänge. Eines der prominentesten Beispiele, das ein jeder täglich bemerkt, ist die Vorhersage des Wettergeschehens. Immer präzisere Angaben über immer längere Zeiträume werden durch Fortschreiten der Entwicklung der Modelle und der Rechentechnik

ermöglicht. Selbst Vorhersagen für große Zeiträume über das Gesamtklima sind inzwischen möglich geworden und verhelfen dergestalteter Wissenschaft zu einer nahezu ungeteilten Aufmerksamkeit. Allerdings werden teilweise die Grenzen der Numerik nicht oder nur ungenügend hervorgehoben. Einerseits setzt eine gute Numerik auf Rechnern ein ebenso gutes (wenn nicht besseres) Modell voraus, andererseits sind Systeme, die teilweise (oder gänzlich) chaotische Verhaltensweisen tragen, auch mit numerischen Mitteln nicht beliebig genau vorhersagbar. Die Bereitstellung der Modelle obliegt immer noch entweder der empirischen Beobachtungen oder aus theoretischen Überlegungen gefolgerten Naturgesetzen. Das Thema dieser Arbeit bedient sich aus beiden Quellen und versucht mit Hilfe dieser einige Erkenntnisse zu einem System mit chaotischen Verhalten zu gewinnen.

Flüssigkeiten stehen mit ihren Eigenschaften zwischen Gasen und Festkörpern. Einerseits geordneter als die statistisch gut beschreibbaren Gase, aber andererseits ungeordneter als die kristallinen Festkörper, entziehen sich ihre Eigenschaften teilweise einer analytisch geschlossenen Beschreibung. Zwar kann die Kontinuumsmechanik das Verhalten der makroskopischen Eigenschaften gut erklären, aber die zugrundeliegenden Differentialgleichungen (Navier-Stokes-Gleichung) sind mithin komplex genug, um nicht allumfassend analytisch gelöst werden zu können. Ein anderer Ausgangspunkt ist die Modellvorstellung als System aus Teilchen (Atomen / Molekülen usw.), die durch ihre Wechselwirkungen untereinander eine Flüssigkeit bilden. Dieser Ansatz ist vor allem durch die größere Verfügbarkeit an Rechentechnik in den letzten Jahrzehnten immer weiter ausgebaut worden. Inzwischen sind auch Simulationen möglich, die sowohl Kontinuumsmechanik als auch Molekulardynamik verknüpfen können (FEM-MD). Dadurch kann man mit Hilfe der Numerik das komplexe Verhalten von Fluiden mit verschiedenen Modellsystemen nachbilden. Indem man nur die grundlegenden Wechselwirkungen/Eigenschaften der Systeme vorgibt und diese dann im Zeitablauf simulieren kann, lassen sich hinreichende und notwendige Bedingungen für verschiedene Eigenschaften ableiten. Besonders die Möglichkeit, jederzeit Zugriff auf interne Zustände des Systems zu haben, ist in der Numerik ein großer Vorteil gegenüber experimentellen Messungen. Die genutzten Modelle und grundlegenden Wechselwirkungen hingegen stützen sich jedoch nicht nur auf theoretische Überlegungen, sondern sind gleichermaßen Schlußfolgerungen aus Experimenten. Durch die Numerik ist es möglich geworden, nahezu beliebige Teilaspekte realer Systeme abzubilden und ihren Einfluß getrennt zu untersuchen. Damit kann eine Brücke zwischen Theorie und Praxis geschlagen werden, da insbesondere Systeme nachgebildet werden können, die so realen Experimenten unzugänglich oder gar unmöglich wären. Insbesondere im Zuge der stetigen Miniaturisierung sind Eigenschaften von Systemen in Nanometergröße immer mehr in die Aufmerksamkeit gerückt. In diesen Bereichen finden sich auch eine Vielzahl in der Biologie und Medizin wirksamer "Einheiten",

---

zum Beispiel Proteine. Die Möglichkeit, die Funktion dieser Bausteine zu verstehen, bietet insbesondere für die Medizin nahezu ungeahnte Möglichkeiten, da (so hofft man) durch tieferes Verständnis der grundlegenden Mechanismen wirksamere Medikamente entwickelt werden könnten. Allgemein ist es erstrebenswert, grundlegende Mechanismen aus den Simulationen abzuleiten, um maßgeschneiderte Substanzen herzustellen, die in ihren Eigenschaften den jeweiligen Anforderungen bestens entsprechen.

Diese Arbeit entwickelt sich um Systeme aus Teilchen, die mit dem Lennard-Jones-Potential wechselwirken. Der Namensgeber Sir John Edward Lennard-Jones, publizierte mit [LJ24] (damals noch John Edward Jones, da er erst nach seiner Heirat den Doppelnamen Lennard-Jones führte) eine Arbeit, in der er für die Wechselwirkung zwischen Edelgasatomen das später nach ihm benannte Potential benutzte. In den folgenden Jahren wurde dieses Modell zu einem der meistgenutzten Modelle in der Molekulardynamik weiterentwickelt. Den abstoßenden Teil des Potentials führte er auf die Überlagerung der vollbesetzten Elektronenschalen der sich annähernden Atome zurück, während der attraktive Teil auf die van-der-Waals-Wechselwirkung zurückgeht. In dieser Arbeit wird zunächst ein Lennard-Jones-System untersucht, das noch keine Effekte wie den Glasübergang aufweist (eindimensionales Lennard-Jones-Gas), um dann in der Simulation der zweidimensionalen Systeme die Unterschiede zu diesen eindimensionalen Systemen festzustellen.

Eine gemeinsame Eigenschaft nahezu aller hochdimensionalen Systeme ist, daß diese in hohem Maße chaotische Züge tragen können. Dadurch fällt neben den aus den Experimenten bekannten und auch in Simulationen zugänglichen Größen wie den verschiedenen Strukturfaktoren, Diffusionskonstanten und ähnlichem, vor allem der Charakterisierung der Lyapunov-Instabilität durch Lyapunov-Exponenten/-Vektoren eine wesentliche Rolle zu. Bei der Lyapunov-Instabilität handelt es sich um eine Eigenschaft nahezu aller Systeme mit hochdimensionalem Phasenraum. Dabei führen selbst infinitesimale Unterschiede in der Systemkonfiguration zu einer exponentiellen Annäherung oder Entfernung von benachbarten Trajektorien im Phasenraum. Die mittlere Rate dieser Veränderung wird als Lyapunov-Exponent bezeichnet. In einem System mit einem hochdimensionalen Phasenraum existiert eine bestimmte Anzahl solcher Exponenten (je Dimension einer), die zusammen das sogenannte Lyapunov-Spektrum bilden. Zu jedem dieser Exponenten gehört ein Lyapunov-Vektor, der die Richtung der vorherrschenden Expansionsrate im Phasenraum angibt. Dabei sind diese Vektoren allgemein keine statischen Vektoren, sondern selbst zeitabhängige Größen. Numerisch war die Aufgabe der Lyapunov-Vektoren einzig die Bestimmung des Lyapunov-Spektrums. Dabei wurden deren Längenänderungen über die Simulationszeit beobachtet und daraus die gemittelten Lyapunov-Exponenten errechnet. Es zeigte sich jedoch, daß neben der Bedeutung zur Ermittlung der Lyapunov-Exponenten

---

diese Vektoren noch zusätzliche Informationen über das System enthalten. Dadurch wurden aus den Hilfsmitteln selbst interessante Untersuchungsobjekte. Zwei Bereiche des Lyapunov-Spektrums besitzen Vektoren, deren Eigenschaften besonders erwähnenswert sind. Zum einen die Vektoren, die zu den dem Betrage nach größten Exponenten im Spektrum gehören. Diese Vektoren weisen eine starke Lokalisierung auf und zeigen damit, daß hoch instabile Anregungen nur von einem kleinen Bruchteil des Systems getragen werden. Dieser Anteil konvergiert gegen 0, wenn die Teilchenanzahl den thermodynamischen Limes erreicht. Zum anderen die Vektoren, deren Exponenten im Betrag am kleinsten sind. Diese zeigen ausgedehnte kollektive Anregungen im System. Das bedeutet, daß über lange Zeit stabile Anregungen auch einen großen Anteil der Teilchen mit einbezieht. Dieses Verhalten wurde zunächst nur für Systeme mit harten Kugeln als Teilchen nachgewiesen, in denen diese kollektiven Anregungen einfach beobachtbar sind (siehe z.B. [FH04]). In Systemen mit ausgedehnten Potentialen war es einige Zeit eine ungelöste Frage, ob derartige Anregungen ebenfalls existieren. Durch die Einführung von speziellen Korrelationsfunktionen wurde es schließlich möglich, die sogenannten hydrodynamischen Lyapunov-Moden (die oben genannten kollektiven Anregungen) auch in diesen und weiteren Systemen nachzuweisen ([RY04, YR05, YR06a, YR06b, YR06c, YR06d]). Diese Arbeit baut auf den Erkenntnissen für eindimensionale monoatomare Lennard-Jones-Systeme auf und liefert durch die Erweiterung auf binäre bzw. zweidimensionale Systeme neue Einsichten. Der Vergleich dieser Resultate ist ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit. Überdies ist der Verbindung/Ähnlichkeit der hydrodynamischen Lyapunov-Moden zu anderen aus der Hydrodynamik und Festkörperphysik bekannten kollektiven Anregungen (Phononen) ein größerer Anteil gewidmet.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in folgende Abschnitte. Die theoretischen Grundlagen und Vorbetrachtungen werden in den Kapiteln 2 und 3 dargelegt. Dabei werden grundlegende Eigenschaften fluider Systeme sowie die Simulationsmodelle vorgestellt. Kapitel 2 bildet eine kurze Einführung und Einordnung der Arbeit, während Kapitel 3 speziell die durchgeführten Simulationen und die dafür nötigen Hintergründe beleuchtet. Das betrifft sowohl die Grundlagen für molekulardynamische Simulationen, eine kurze Einführung in die Parallelisierungstechnik des "Message-Passing-Interface" (MPI), als auch die speziellen Anpassungen des Programmes an eine Ausführung auf parallelisierten Rechnern. Die für die spätere Auswertung nötigen Größen werden im Hinblick auf die numerische Berechnung ebenfalls in diesem Kapitel erläutert. Kapitel 4 enthält die aus den Simulationen erhaltenen Ergebnisse sowie deren Diskussion. Es ist gegliedert in einen Abschnitt für die eindimensionale Lennard-Jones-Kette und einen zweiten Abschnitt für zweidimensionale Lennard-Jones-Systeme. Die Zusammenfassung bildet Kapitel 5 und liefert ebenso einen Ausblick auf mögliche zukünftige Fragestellungen.

---

# Kapitel 2

## Theoretisches / Grundlagen

In Abschnitt 2.1 wird auf die für diese Arbeit wichtigen Strukturfaktoren in fluiden Systemen eingegangen. Im nachfolgenden Abschnitt 2.2 werden die verschiedenen Modellsysteme, die zur Untersuchung und Simulation fluiden Systeme genutzt werden, vorgestellt. Abschließend wird in Abschnitt 2.3 die Definition der hydrodynamischen Lyapunov-Moden dargestellt.

### 2.1 Strukturfaktoren in fluiden Systemen

Da Flüssigkeiten eine große Gruppe von Materialien umfaßt, wurden schon immer Untersuchungen zu deren Verhalten und Zusammensetzung durchgeführt. Wesentlich sind dabei einerseits die Beschreibung mittels der Kontinuumsmechanik und andererseits die Erkenntnisse aus mikroskopischen Untersuchungen. Erstere liefern über Differentialgleichungen, wie die Navier-Stokes-Gleichung eine Aussage über das Verhalten in makroskopischen Systemen. Die von einem Kontinuum ausgehenden Beschreibungen liefern zum Beispiel die Erklärungen für das Auftreten von laminaren und turbulenten Strömungen. Die Verbindung zwischen diesen Modellen und den realen Flüssigkeiten bilden die durch Messungen zugänglichen Kenngrößen, zum Beispiel die Viskosität. Die Untersuchungen in der mikroskopischen Ebene versuchen hingegen, die Eigenschaften der Fluide aus deren einzelnen Bausteinen herzuleiten. Die Bausteine können je nach Flüssigkeit Atome, Moleküle oder ganze Polymere sein. Neben den aus chemischen Experimenten zugänglichen Wechselwirkungspotentialen spielen vor allem die aus Streuexperimenten ermittelten Strukturfaktoren eine große Rolle. Diese sind auch molekulardynamischen Simulationen zugänglich und liefern so eine wichtige Brücke zwischen Simulation und Messungen. Besonderes Augenmerk liegt in dieser Arbeit auf dem statischen und dem dynamischen Strukturfaktor basierenden Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktionen. Im Abschnitt 3.3.3 ist

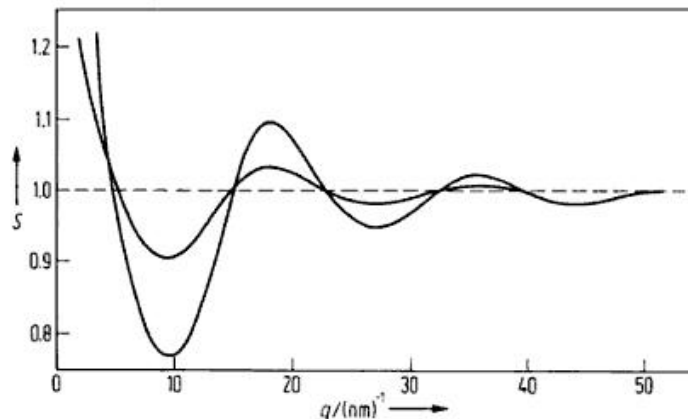


Abbildung 2.1: Statischer Strukturfaktor für Argon bei  $T = 140\text{K}$  und Teilchendichten  $n = 0,9 \cdot 10^{27}\text{m}^{-3}$  und  $n = 2,4 \cdot 10^{27}\text{m}^{-3}$  [BS06]

die Definition für den statischen Strukturfaktor angegeben. Experimentell gibt dieser die Verteilung der Teilchen in der untersuchten Probe wieder. Im einfachsten Fall, einer einatomigen Substanz, ergibt sich zum Beispiel das in Abbildung 2.1 dargestellte Bild.

Der statische Strukturfaktor  $S(k)$  liefert die radiale Verteilung der Teilchen in der Substanz. Je dichter oder geordneter das System ist, um so deutlicher sind im Strukturfaktor die Maxima und Minima erkennbar. Im dargestellten Beispiel läßt sich deutlich erkennen, daß für eine größere Teilchendichte, die radiale Anordnung verstärkt wird. Kristalline Substanzen zeigen im Vergleich zu Flüssigkeiten oder Gasen eine viel deutlichere Abgrenzung der Maxima im Strukturfaktor. Es ist jedoch anzumerken, daß insbesondere für Substanzen, die in amorphe oder glasartige Zustände übergehen, der statische Strukturfaktor vor und nach dem Übergang nur marginale Änderungen erfährt. Der dynamische Strukturfaktor  $S(k, \omega)$  hingegen liefert zu den strukturellen Informationen noch Aussagen zu den dynamischen Vorgängen innerhalb der Systeme. Die Definition befindet sich im Abschnitt 3.3.4. Eine ausführliche Herleitung und Verbindung zu experimentellen Daten findet sich in [H54]. Der bereits erwähnte statische Strukturfaktor ist als nulltes Frequenzmoment des dynamischen Strukturfaktors in diesem enthalten. Höhere Momente und deren Eigenschaften werden unter anderem in [O00] dargestellt. Dabei ist insbesondere die Abhängigkeit des zweiten Momentes vom Wellenvektor und der Temperatur für neutrale Fluide wichtig. Für diese gilt, daß  $M_2 = k^2/m \cdot T$  ist. Unter der Annahme, daß in der untersuchten Substanz ein dominantes Maximum bei  $\omega > 0$  existiert, bedeutet das, daß für kleine  $k$  die Frequenz des Maximums linear mit  $k$  wächst. Derlei kollektiver Dynamik



in den Systemen gilt natürlich das größte Interesse in den untersuchten Substanzen. Typische dynamische Strukturfaktoren sind in Abbildung 2.2 dargestellt.

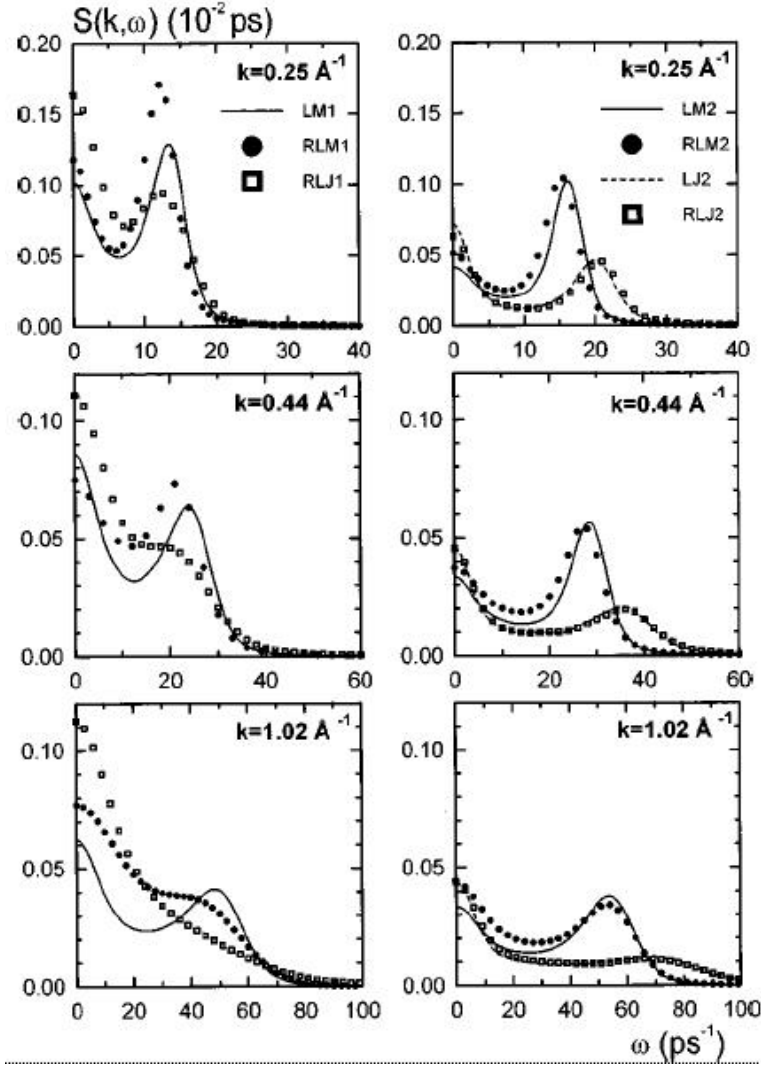


Abbildung 2.2: Dynamischer Strukturfaktor für flüssiges Lithium, simuliert über verschiedene Wechselwirkungspotentiale in verschiedenen Zuständen (links/rechts). Siehe Details in [CP99].

Die genauen Details zu den Systemen sind in [CP99] dargelegt. Es ist in diesen Diagrammen eine wichtige Eigenschaft der dynamischen Strukturfaktoren sichtbar, die in dieser Arbeit wesentlich sein wird. Der dynamische Strukturfaktor weist für dichte Systeme Maxima bei bestimmten Frequenzen auf. Diese Maxima verschieben sich für den jeweils betrachteten Wellenvektor  $k$ . Daraus ergibt sich eine für das System charakteristische Dispersion zwischen  $\omega$  und  $k$ . In Kapitel 4 wird diese Dispersionsrelation näher betrachtet werden.

## 2.2 Modelle zur Simulation fluider Systeme

In molekulardynamischen Simulationen werden unter anderem Newtonsche Bewegungsgleichungen von Teilchen integriert. Das umfaßt Systeme von Teilchen, die sich in einer festen Umgebung bewegen, wie das klassische Lorentz-Gas (Teilchen in einem Raum mit festen Streukörpern), über Vielteilchensysteme bei denen die Partikel harte Objekte sind, die nur bei Stößen miteinander wechselwirken, bis hin zu komplex wechselwirkenden Vielteilchensystemen. Zu letzterer Gruppe gehören die Lennard-Jones-Systeme. Allerdings ist das Lennard-Jones-Wechselwirkungspotential im Vergleich zu den Potentialen, die zum Beispiel in der Simulation biologisch aktiver Substanzen benutzt werden, recht einfach. Damit sind alle molekulardynamischen Simulationen je nach Abstraktionsgrad die der realen Physik am nächsten gelegenen Simulationssysteme. Eine gute Übersicht über die Spannweite der Molekulardynamik kann in [H86] gefunden werden.

### 2.2.1 Hartkugelsysteme

Systeme aus harten Kugeln vernachlässigen Wechselwirkung zwischen den (ausgedehnten) Teilchen bis auf den einfachen physikalischen Grundsatz, daß Teilchen einander nicht durchdringen können. Daher kann man diese Systeme auch als Vielteilchenbilliard bezeichnen. Neben den offensichtlichen Simulationen von Gasen finden Hartteilchensysteme Anwendung in der Simulation von granularen Systemen (z.B: Schüttgütern) oder Suspensionen von Feststoffen in einem fluiden Träger. Dabei wird häufig das Auftreten von statischen zu fließenden Phasen untersucht.

In Hartkugelsystemen wurden zuerst die hydrodynamischen Lyapunov-Moden festgestellt. In [HP02, DH02] wurde das Auftreten von räumlichen und zeitlichen Strukturen in den Lyapunov-Vektoren für Hartkugelsysteme festgestellt. Im Gegensatz zu Systemen mit ausgedehnten Wechselwirkungen können hier die Strukturen ohne den "Umweg" über Korrelationsfunktionen erkannt werden. Ebenfalls sind für "dumbbell-fluids" ähnliche Untersuchungen durchgeführt worden ([MP02]. Die HLMs konnten auch für sogenannte "soft-disks" (statt einer harten Begrenzung haben diese Teilchen ein rein repulsives Wechselwirkungspotential) bestätigt werden ([FP05]). Weitere Eigenschaften solcher Systeme, wie zum Beispiel die Struktur des Lyapunov-Spektrums, lassen sich in [TM05, FH04, TM02, EF04, TM06] nachlesen.

### 2.2.2 Systeme mit ausgedehnten Wechselwirkungspotentialen

Systeme mit ausgedehnten Potentialen sind eine Erweiterung der Hartkugel-Systeme, bei der statt der Kollisionswechselwirkung verschiedene, der Realität entlehnte Wechselwirkungen zwi-

---

schen den Teilchen herrschen. Dabei geht die Bandbreite von einfachen "weichen Kugeln" mit rein repulsivem Potential (z.B. das Weeks-Chandler-Andersen-Potential (WCA)) über Systeme mit kurzreichweitigen Potentialen (z.B. Lennard-Jones Potential) bis hin zu Systemen mit langreichweitigen Potentialen, wie Coulomb- oder gravitativen Wechselwirkungen. Ebenso sind spezielle Potentiale für Simulation von Bindungen mit bevorzugten Koordinationszahlen üblich, um zum Beispiel Systeme wie Graphit beschreiben zu können. Das Lennard-Jones-Potential besitzt zwar prinzipiell auch eine unendliche Reichweite, wird aber wegen seiner schnellen Konvergenz gegen 0 für große Abstände in praktischen Simulationen immer mit einer endlichen Reichweite ausgestattet (siehe dazu die Details im Abschnitt 3.1.1). In dieser Arbeit werden ein- und zweidimensionale Lennard-Jones-Systeme in Hinblick auf die Lyapunov-Moden hin untersucht. Zu den dynamischen und statischen Eigenschaften von Lennard-Jones-Systemen sind in den letzten Jahrzehnten schon weitreichende Untersuchungen angestellt worden. Grundlegende Eigenschaften des eindimensionalen Systems sind in [BD81] zu finden. Berechnung von Transportkoeffizienten wurden unter anderem in [BH90] durchgeführt. Unter Einschränkung auf nächste Nachbar-Wechselwirkung wurde in [OY99, OY00] die Abhängigkeit der Lyapunov-Exponenten von der Gesamtenergie des Systems untersucht. Es zeigt sich, daß für dieses System Bereiche existieren, in denen die Exponenten von Änderungen in der Energie unabhängig sind (besonders für verdünnte Systeme). In [S95] wurde die innere Struktur der eindimensionalen Lennard-Jones-Kette untersucht. Es zeigte sich, daß bis zu einer Teilchendichte von etwa  $\rho = 0.9$  (Teilchen pro Potentialminimum bei  $\sigma = 1$ ) die Teilchen eine beständige Kette bilden, die erst unterhalb dieser Grenze in kleine Ketten zerfallen. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde in [LS05] der dynamische Strukturfaktor für Systeme in den Bereichen hoher Dichten  $\rho \geq 1$  und geringer Dichten  $\rho \leq 0.8$  untersucht. Die Resultate bestätigen die bekannten Ergebnisse, allerdings sind im Übergangsbereich keine Aussagen getroffen worden. Das Modell einer eindimensionalen Lennard-Jones-Kette kann auch abseits der strikten Interpretation als Gas genutzt werden. In [BG00] wurde zum Beispiel das Schwingungsverhalten von mikroskopischen Kragbalkensystemen mit diesem Modell beschrieben.

Im mehrdimensionalen Fall wurden insbesondere Untersuchungen zum Glasübergang in Lennard-Jones-Flüssigkeiten durchgeführt. In [DS01] ist eine gute Zusammenfassung über die in glasbildenden Phänomene und deren Auswirkung auf meßbare/beobachtbare Größen dargestellt. Eine Übersicht über die standardmäßig verwendeten Korrelationsfunktionen und deren Verbindung zu experimentell zugänglichen Größen läßt sich in den folgenden Artikeln von W. Kob und A.C. Andersen nachlesen [KA95a, KA95b]. Dabei wurde aus den Arbeiten von T.A. Weber und F.H. Stillinger [WS85] und R.M. Ernst und S.R. Nagel [EN91] der auch in dieser Arbeit verwendete Parametersatz für ein binäres Lennard-Jones-System abgeleitet, das im Gegensatz zu früheren

---

binären Mixturen verlässlich eine Kristallisation vermeidet und so eine sichere Beobachtung des Glasübergangs ermöglicht. Jedoch zeigt [MH01], daß im diesem System trotzdem eine energetisch günstigere kristalline Phase für Cluster bestimmter Größe existiert, die aber nicht aus der Glasphase erreichbar ist.

Durch den Nachweis der Existenz von hydrodynamischen Lyapunov-Moden in Systemen mit attraktiven Potentialen ([RY04, YR05]) mit Hilfe von Korrelationsfunktionen der Lyapunov-Vektoren wurden vergleichbare Untersuchungen zu denen in Hartkugelsystemen möglich. Aufbauend auf den ersten Ergebnissen zu Lennard-Jones-Flüssigkeiten in ([YR05]) werden in dieser Arbeit weitere Untersuchungen in eben diesen Systemen vorgenommen.

## 2.3 Hydrodynamische-Lyapunov-Moden

Im Verlauf dieser Arbeit werden Lennard-Jones-Flüssigkeiten mittels hydrodynamischer Lyapunov-Moden charakterisiert. Da diese eng mit den Lyapunov-Exponenten und -Vektoren verknüpft sind, folgt zunächst eine Einführung in die Grundlagen dieser Größen.

### 2.3.1 Lyapunov-Exponenten /-Vektoren

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Systeme zu Simulation von fluiden Systemen gehören in die Gruppe der dynamischen Systeme. Bis auf Systeme mit stochastischen Einfluß von außen sind alle genannten Systeme deterministisch. Diese lassen sich hauptsächlich durch relativ einfache Differentialgleichungen oder Differentialgleichungssysteme beschreiben. Jedoch ist die zeitliche Integration in eine geschlossene analytische Form selten möglich. Selbst einfachste Systeme können bei der Integration der Bewegungsgleichungen chaotisches Verhalten zeigen. Genauer gesagt ist in autonomen gewöhnlichen Differentialgleichungssystemen erster Ordnung mit  $N \geq 3$  bzw. in invertierbaren Map-Abbildungen mit  $N \geq 2$  chaotisches Verhalten möglich. Nicht invertierbare Map-Abbildungen können hingegen schon im eindimensionalen Fall chaotisches Verhalten aufweisen [O81]. Als Beispiele seien hier nur stellvertretend das getriebene gedämpfte Pendel (Differentialgleichungssystem mit  $N = 3$ ) bzw. die allseits bekannte logistische Abbildung (eine eindimensionale nicht invertierbare Abbildung) als Systeme mit chaotischem Verhalten genannt, wobei bei ersterem je nach Systemparametern und Anfangsbedingungen auch nichtchaotische Trajektorien möglich sind. Chaotisches Verhalten in dynamischen deterministischen Systemen ist durch die starke Abhängigkeit der Trajektorie vom Startwert bzw. der Genauigkeit des Startwertes charakterisiert. Das heißt, daß zwei infinitesimal benachbarte Startpunkte eines solchen Systems zu makroskopisch anderen Trajektorien führen können. Unter den

---

Lyapunov-Exponenten versteht man nun die Expansions- bzw. Kontraktionsrate mit der zwei benachbarte Trajektorien sich voneinander entfernen oder annähern. Für jede Dimension des Phasenraumes des betrachteten Systems existiert jeweils ein Lyapunov-Exponent (allerdings können einer oder mehrere Exponenten den gleichen Wert aufweisen). Die einfachste Definition für den Lyapunov-Exponent ist:

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow \infty} \lim_{\Delta x(0) \rightarrow 0} \frac{1}{t} \ln \frac{\Delta x(t)}{\Delta x(0)}. \quad (2.1)$$

Dabei ist  $\Delta x(0)$  der Abstand der Startpunkte und  $\Delta x(t)$  der Abstand nach einer Zeit  $t$ . An der Definition ist erkennbar, daß die Expansion des Abstandes als exponentiell angenommen wird. Das heißt, daß für beliebige  $\Delta x(0)$  der Abstand bei  $t = \infty$  ebenfalls  $\infty$  ist, wenn der Lyapunov Exponent größer als 0 ist. Es ist offensichtlich, daß für chaotische Dynamik mindestens ein Lyapunov-Exponent positiv sein muß. Wenn alle Lyapunov-Exponenten negativ oder zumindest 0 sind, konvergieren benachbarte Trajektorien zueinander oder halten zumindest ihren anfänglichen Abstand. In mehrdimensionalen Systemen ist es jedoch nicht nur interessant zu wissen, welche Lyapunov-Exponenten auftreten, sondern auch in welche Richtung die Expansion stattfindet. Nimmt man um einen Referenzpunkt im Phasenraum eine  $n$ -dimensionale Einheitssphäre an, so wird diese mit fortschreitender Zeit zu einem  $n$ -dimensionalen Ellipsoid verformt. Die Hauptachsen dieses Ellipsoids bilden die Lyapunov-Vektoren und geben daher die Expansions- / Kontraktionsrichtungen an. Allerdings muß man sich gegenwärtig sein, daß für ein zufälliges  $\Delta x$  im Mehrdimensionalen, die Expansionsrate fast immer dem größten Lyapunov-Exponent entspricht. Insbesondere bei der Berechnung des Lyapunov-Spektrums aus Simulationen muß daher einige Anstrengung aufgewendet werden. Siehe hierzu den Abschnitt 3.1.4.

Die Definition der oben beschriebenen Lyapunov-Exponenten /-Vektoren und deren Eigenschaften gehen auf das Oseledec-Theorem [O68] zurück:

### 2.3.1.1 Oseledec-Theorem

Es sei  $x(t) \in \mathbb{R}^N$  unter Einfluß der zugehörigen nichtlinearen Funktion  $F(x(t))$  und damit  $\frac{dx(t)}{dt} = F(x(t))$ . Dazu seien  $y(t)$  infinitesimale Störungen dem linearisierten System

$$\frac{dy(t)}{dt} = \frac{\partial F(x(t))}{\partial x} y(t)$$

gehorchend. Die zugehörige Resolvente  $N(t_1, t_2)$  liefert die Verknüpfung

$$y(t_2) = N(t_1, t_2)y(t_1).$$

Weiterhin ist allgemein

$$N(t_1, t_2) = N(t_2, t_1)^{-1}.$$

Mit diesen Voraussetzungen gilt:

1. Für alle  $e \in \mathbb{R}^N$  existiert ein endlicher von  $t_1$  unabhängiger Exponent,

$$\lambda(e) = \lim_{t_2 \rightarrow \infty} \frac{1}{t_2 - t_1} \ln \frac{(\| N(t_1, t_2)e \|)}{\| e \|} \quad (2.2)$$

Dieser Exponent  $\lambda(e)$  kann maximal  $N$  unterscheidbare Werte annehmen ( $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots > \lambda_N$ ).

2. Es existiert weiterhin ein Operator  $S_\infty$  mit

$$S_\infty(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow \infty} [N(t_1, t_2)^* N(t_1, t_2)]^{\frac{1}{2(t_2 - t_1)}}, \quad (2.3)$$

dessen Eigenwerte  $\mu_i = (\exp \lambda_i)^2$  sind. Dabei bezeichnet  $N^*$  die zu  $N$  adjungierte Matrix und  $\lambda_i$  sind die in (1) definierten Exponenten.

3. Ebenso existiert eine Folge von Unterräumen des  $\mathbb{R}^N$

$$F_N^+(t_1) \subset F_{N-1}^+(t_1) \subset \dots \subset F_1^+(t_1) = \mathbb{R}^N, \quad (2.4)$$

so daß  $F_i^+(t_1) \setminus F_{i+1}^+(t_1)$  die Expansionsrate  $\lambda_i$  aufweist.

Die so definierten  $\lambda_i$  werden Lyapunov-Exponenten genannt und die Eigenvektoren von  $S_\infty$  werden als Lyapunov-Vektoren  $f_N^+$  bezeichnet. Die  $f_N^+$  sind orthogonal zueinander und korrespondieren mit  $F_{i+1}^+(t_1)$ . Zudem existiert eine eindeutige Abfolge von  $f_i^+$ , die  $F_i^+(t_1) = f_N^+(t_1) \oplus f_{N-1}^+(t_1) \oplus \dots \oplus f_i^+(t_1)$  erfüllt.

### 2.3.2 Hydrodynamische Lyapunov-Moden

Als (hydrodynamische) Lyapunov-Moden bezeichnet man die ausgedehnten kollektiven Anregungen innerhalb eines nichtlinearen Systems, die sich in den (Auto-)Korrelationsfunktionen der Lyapunov-Vektoren als eine Dispersion zwischen  $\omega$  und  $k$  in  $S(\omega, k)$  bzw.  $\omega$  und  $\lambda$  in  $S(\lambda, k)$  zeigen. In dieser Arbeit werden dies stets Lyapunov-Vektoren aus der Simulation von Lennard-Jones Flüssigkeiten sein. Die Definition dieser speziellen Korrelationsfunktionen wurde in [RY04] eingeführt, um die kollektiven Anregungen in den Lyapunov-Vektoren auch in

Systemen mit ausgedehnten Potentialen sichtbar zu machen. Dabei stellen die Korrelationsfunktionen Erweiterungen der bekannten statischen und dynamischen Strukturfaktoren dar. Wie beschrieben existieren zu den Lyapunov-Exponenten stets korrespondierende Lyapunov-Vektoren. Diese sind im Gegensatz zu den Exponenten keine statischen bzw. asymptotischen Größen und damit allgemein zeit- bzw. ortsabhängig. Ist das System beispielsweise eindimensional mit  $N$  Teilchen, die jeweils 1 Freiheitsgrad besitzen (als  $x$ -Koordinate bezeichnet), so hat das System  $N$  Lyapunov-Exponenten. Zu jedem Exponent gehört natürlich ein Lyapunov-Vektor. Dieser gibt die jeweilige Expansionsrichtung an, d.h. die jeweilige Verschiebung  $\delta x$  der Teilchen in der der zugehörige Exponent vorherrscht. Die Korrelationsfunktionen dieser Lyapunov-Vektoren werden wie folgt gebildet:

$$S^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega) = \iint \langle \mathbf{u}^\alpha(0,0) \mathbf{u}^\beta(\mathbf{r}, t) \rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} d\mathbf{r} dt \quad (2.5)$$

ist die dynamische Korrelationsfunktion, wobei

$$\mathbf{u}^\alpha(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \delta \mathbf{x}_j^\alpha(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \quad (2.6)$$

ist.  $\delta \mathbf{x}_j^\alpha(t)$  ist der Lyapunov-Vektor zum Exponent  $\alpha$ .  $S^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \omega)$  ist die sogenannte dynamische Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktion (LVK) zu den Lyapunov-Vektoren der Lyapunov-Exponenten  $\alpha$  und  $\beta$ . Bis auf den Vorfaktor  $\delta \mathbf{x}_j^\alpha(t)$  ist die so gebildete Korrelation mit den normalen Strukturfaktoren identisch. Ist  $\alpha$  zum Beispiel der Index des Lyapunov Exponenten der Translationsinvarianz, so ergibt sich bis auf einen Vorfaktor der dynamische Strukturfaktor. Für die Bestimmung der hydrodynamischen Lyapunov-Moden (HLM) wird die Autokorrelation ( $\alpha = \beta$ ) gebildet. Die Fouriertransformation in den reziproken Raum und in den Frequenzraum ermöglicht es, periodische Signale in der Korrelation zu erkennen. Eine detailliertere Darstellung der ermittelten Korrelationsfunktionen für die untersuchten Systeme wird in 3.3 dargelegt.

# Kapitel 3

## Simulationstheoretische Vorbetrachungen

Das verwendete Simulationsprogramm besteht im wesentlichen aus zwei großen zusammenarbeitenden Teilbereichen. Zum einen der molekulardynamische (MD) Teil, der die Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen für das nichtlineare Referenzsystem und die linearisierten Systeme bereitstellt. Zum anderen die Parallelisierung, die für die Verteilung der Aufgaben auf mehrere Rechner/Prozessoren sorgt. Das betrifft die Lösung der Bewegungsgleichungen für die linearisierten Systeme und die Orthonormierungen der Lyapunov-Vektoren. Im folgenden Abschnitt 3.1 wird die Molekulardynamik und deren Implementation erläutert. Die Parallelisierung wird in Abschnitt 3.2 erst allgemein beschrieben, und dann wird der spezielle Einsatz im Simulationsprogramm erläutert. Abschließend werden in Abschnitt 3.3 die aus den Simulationen extrahierten Größen und deren Berechnung erläutert.

### 3.1 Molekulardynamischer Teil des Programms

Herzstück des Simulationsprogramms ist die numerische Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen für die im System enthaltenen Teilchen. Im Gegensatz zu Systemen mit Teilchen, die als harte Kugeln modelliert werden, müssen für die vorliegenden Teilchen die Wechselwirkungen durch das Lennard-Jones-Potential berücksichtigt werden. Das bedeutet, daß für alle Teilchen die Wechselwirkung mit den im Einflußbereich des Potentials liegenden Nachbarpartikeln berechnet werden muß. Da das Lennard-Jones-Potential theoretisch unendliche Reichweite hat, wäre dadurch eine Wechselwirkung aller Teilchen untereinander gegeben.



Dadurch wäre der Simulationsaufwand direkt proportional zum Quadrat der Teilchenanzahl. In der praktischen Umsetzung wird jedoch durch verschiedene Annahmen der Aufwand wesentlich reduziert.

### 3.1.1 Numerische Integration der Bewegungsgleichung

Die Integration von Differentialgleichungen mit numerischen Methoden ist insbesondere davon abhängig, welche Art von Differentialgleichungen vorliegen. Eine der für die allermeisten Differentialgleichungen gängigen Verfahrensweisen sind die bekannten Runge-Kutta-Verfahren. Dabei werden Differentialgleichungen  $n$ -ter Ordnung in ein System von  $n$  Differentialgleichungen erster Ordnung überführt und dann schrittweise integriert. Vorteil dieser Verfahrensweise ist, daß nahezu alle Differentialgleichungen damit integrierbar sind. Zusätzlich ist je nach Ordnung des Runge-Kutta-Verfahrens eine beliebige Genauigkeit erreichbar. Nachteil ist, daß für jede Ordnung eine volle Integration durchgeführt werden muß und zusätzlich je nach Ordnung des Verfahrens noch mehrere Zwischenschritte nötig sind. Eine weitere Klasse von Integrationsalgorithmen stellt die Familie der Verlet-Verfahren dar. Deren Vorteile liegen darin begründet, daß sie Differentialgleichungen zweiter Ordnung in einem Schritt mit guter Genauigkeit integrieren können. Das ist aber genau die Art von Differentialgleichungen, die es in der Molekulardynamik zu lösen gilt. Der wohl weitverbreitetste Verlet-Algorithmus wird wie folgt abgeleitet (für 1D). Sei  $x(t)$  eine Trajektorie eines Teilchens unter Einfluß eines Kraftfeldes  $F(x)$ , so ist die Näherung der Positionen  $x(t - \Delta t)$  und  $x(t + \Delta t)$  durch die Taylorentwicklung wie folgt gegeben:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t) \cdot \Delta t + F(x)/m \cdot \Delta t^2/2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (3.1)$$

$$x(t - \Delta t) = x(t) - v(t) \cdot \Delta t + F(x)/m \cdot \Delta t^2/2 - \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (3.2)$$

Durch Summation der beiden Gleichungen erhält man die Formel für die Position zum zukünftigen Zeitschritt  $t + \Delta t$ .

$$x(t + \Delta t) = 2 \cdot x(t) + F(x)/m \cdot \Delta t^2 - x(t - \Delta t) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (3.3)$$

Die Geschwindigkeit kann allerdings erst nach Bestimmung der zukünftigen Position bestimmt werden (Differenz der obigen Gleichungen).

$$v(t) = [x(t + \Delta t) - x(t - \Delta t)] / 2\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (3.4)$$

Sofern das einwirkende Kraftfeld keine explizite Geschwindigkeitsabhängigkeit aufweist, sind allerdings keine zusätzlichen Maßnahmen nötig, um den Algorithmus zu verwenden. Die so abgeleiteten Formeln zeigen, daß die Ortskoordinate mit einer Genauigkeit  $\mathcal{O}(\Delta t^4)$  sehr genau ist. Die Geschwindigkeit ist allerdings nur von der Genauigkeit  $\mathcal{O}(\Delta t^2)$ . In dem verwendeten Programm kommt eine abgewandelte Form des Verlet-Algorithmus zum Einsatz. Diese Form bietet die Möglichkeit, die Geschwindigkeiten gleichzeitig mit den Ortskoordinaten zu berechnen. Die Gleichungen sind wie folgt definiert:

$$\mathbf{x}(t + \Delta t) = \mathbf{x}(t) + \mathbf{v}(t) \cdot \Delta t + \mathbf{F}(t)/2m \cdot \Delta t^2 \quad (3.5)$$

und

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + [\mathbf{F}(t + \Delta t) + \mathbf{F}(t)] / 2m \cdot \Delta t. \quad (3.6)$$

Wichtig ist die Tatsache, daß dieser Algorithmus mit dem oben abgeleiteten Verlet-Algorithmus identisch ist. D.h. beide Algorithmen können durch Umformung ineinander überführt werden. Die Kraft zwischen den Teilchen wird durch das Wechselwirkungspotential bestimmt. In diesem Fall durch das bekannte Lennard-Jones-Potential

$$V(x) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{x} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{x} \right)^6 \right]. \quad (3.7)$$

Für die praktische Berechnung ist es sinnvoll, die Reichweite des Potentials zu begrenzen. Da das LJ-Potential für große Abstände  $x$  wie  $x^{-6}$  abfällt, sind die zu erwartenden Fehler bei einer sinnvollen Wahl der maximalen Reichweite gering. Ein üblicher Wert ist  $x_c = 2,5\sigma$ . Das Potential hat an dieser Stelle einen Wert von etwa  $-4 \cdot 10^{-3}$ . Um eine Unstetigkeit im Potential an dieser Stelle zu vermeiden, verschiebt man das Potential um diesen Wert, so daß für  $x_c$   $V(x_c) = 0$  gilt. Oberhalb dieser Grenze ist das Potential dann konstant 0. Das resultierende Potential ist dann also:

$$\begin{aligned} V(x) &= 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{x} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{x} \right)^6 \right] - V_c \\ V_c &= 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{x_c} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{x_c} \right)^6 \right]. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Im Prinzip sind auch andere Werte für  $x_c$  sinnvoll. Da die Simulationsbox mit periodischen Randbedingungen versehen ist, ist es angebracht für  $x_c$  maximal die halbe Systembreite zu

wählen, um nur Wechselwirkungen zwischen jeweils einer Realisierung eines Teilchens berücksichtigen zu müssen. Insbesondere dank des schnellen Abklingens des Potentials ist eine solche Überlegung nur für äußerst kleine Systeme nötig. Die Wechselwirkungskraft ist als  $-\text{grad}V(\mathbf{x})$  definiert und damit

$$F(\mathbf{x}) = \frac{48\epsilon}{\sigma} \left[ \left( \frac{\sigma}{\mathbf{x}} \right)^{13} - 0.5 \cdot \left( \frac{\sigma}{\mathbf{x}} \right)^7 \right]. \quad (3.9)$$

Es ist klar ersichtlich, daß die Verschiebung des Potentials um  $V_c$  keine Änderungen in der Kraft innerhalb des Wirkungsbereiches erzeugt.

In der Simulation selbst wird natürlich mit reduzierten Variablen gerechnet. Genauer gesagt werden alle relevanten Größen in einheitenloser Darstellung verwendet. Alle Abstände werden in Vielfachen des Potentialminimums  $\sigma$ , die Energien in Vielfachen von  $\epsilon$  und alle Massen in Vielfachen einer Standardmasse  $m$  angegeben. Setzt man diese Normierung voraus, wird durch Einheitenvergleich die Normierung für die Zeit möglich (einsetzen in Gleichung 3.3).

$$[\sigma] = [\sigma] + \left[ \frac{\epsilon}{\sigma m} \cdot \Delta t^2 \right] \quad (3.10)$$

Daraus folgt eine Normierung der Zeit auf Vielfache von  $\Delta t' = \Delta t / (\frac{m\sigma^2}{48\epsilon})^{\frac{1}{2}}$ . Der Faktor  $\sqrt{48}$  wird eingefügt, um im Simulationsprogramm eine Multiplikation einzusparen.

### 3.1.2 Linearisierte Bewegungsgleichungen

Die Hauptaufgabe des Simulationsprogramms ist die Berechnung des Lyapunov-Spektrums sowie der zugehörigen Lyapunov-Vektoren. Zu diesem Zweck müssen neben dem eigentlichen molekulardynamischen System noch eine entsprechende Menge an linearisierten Systemen mitberechnet werden. Für jede Dimension des Konfigurationsraumes muß ein solches linearisiertes System berechnet werden. Diese Systeme werden in ihren Positionen und Geschwindigkeiten durch Abweichungen von der Referenztrajektorie gekennzeichnet. D.h. zur Berechnung der Evolution der gestörten Systeme ist stets die Referenztrajektorie notwendig. Die Bewegungsgleichungen werden wie folgt hergeleitet:

Es sei  $\vec{R}(t) = \begin{pmatrix} \vec{r}(t) \\ \vec{v}(t) \end{pmatrix}$  der Vektor der Referenztrajektorie. Dabei sind für ein System mit  $N$  Teilchen die Komponenten von  $\vec{r}(t)$  alle Teilchenpositionen  $\mathbf{x}_i(t)$  und für  $\vec{v}(t)$  die Teilchengeschwindigkeiten  $\mathbf{v}_i(t)$  ( $i = 1 \dots D \cdot N$ ). Für  $D = 3$  (also 3 Dimensionen) hat  $\vec{R}(t)$   $6N$  Komponenten. Dazu wird der Vektor  $\delta\vec{R}(t) = \begin{pmatrix} \delta\vec{r}(t) \\ \delta\vec{v}(t) \end{pmatrix}$  eines linearisierten Systemes aus den zugehörigen Verschiebungen definiert. Für den Fall, daß die Teilchen unterschiedliche Massen besitzen führen

wir einen Massenmatrix  $\mathfrak{M} = \text{diag}(\mathfrak{m}_i^*)$  ( $i = 1 \dots 3N$ ) ein. Die Einträge  $\mathfrak{m}_i^*$  sind die reziproken Teilchenmassen. Genauer gesagt sind in 3D  $\mathfrak{m}_{3n-2}^* = \mathfrak{m}_{3n-1}^* = \mathfrak{m}_{3n}^* = 1/\mathfrak{m}_n$  ( $n = 1 \dots N$ ) ( $\mathfrak{m}_n$  Masse des Teilchens  $\mathfrak{n}$ ). Das zugehörige Bewegungsgleichungssystem unter Einwirkung eines Potentials  $V(\vec{r}(t))$  ist dann:

$$\dot{\vec{R}}(t) = \begin{pmatrix} \dot{\vec{r}}(t) \\ \dot{\vec{v}}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \vec{v}(t) \\ -\mathfrak{M} * \text{grad}(V(\vec{r}(t))) \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

die Linearisierung um die Referenztrajektorie  $\vec{R}(t)$  ist dann:

$$\delta \dot{\vec{R}}(t) = \begin{pmatrix} \delta \dot{\vec{r}}(t) \\ \delta \dot{\vec{v}}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \delta \vec{v}(t) \\ -\mathfrak{M} * \mathfrak{H}(V)_{\vec{r}(t)} \delta \vec{r}(t) \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Dabei ist  $\mathfrak{H}(V)_{\vec{r}(t)} = \left( \frac{\delta^2 V}{\delta x_i \delta x_j} \right)$  ( $i, j = 1 \dots D \cdot N$ ) Hessematrix des Potentials  $V$ . Im vorliegenden Fall ist dies stets das aus dem Lennard-Jones-Potential der Teilchen resultierende Potential. Zur Lösung der linearisierten Bewegungsgleichung wird stets die Referenztrajektorie benötigt, da für die Bildung von  $\mathfrak{H}(V)_{\vec{r}(t)}$  der Vektor  $\vec{r}(t)$  nötig ist.

So wie für die Referenztrajektorie der Vektor  $\vec{R}(t)$  aus allen Positionen  $\mathbf{x}_i(t)$  und Geschwindigkeiten  $\mathbf{v}_i(t)$  den Zustand eindeutig beschreibt, so ist auch für die linearisierten Systeme der Zustandsvektor  $\delta \vec{R}(t)$  durch die  $\delta \mathbf{x}_i(t)$  und  $\delta \mathbf{v}_i(t)$  gegeben. Allerdings müssen für ein System in einer Dimension mit  $N$  Teilchen  $2N$  linearisierte Systeme berechnet werden, um die volle Information über das Lyapunov-Spektrum zu erhalten. Wie aus den Vektoren der linearisierten Systeme die Lyapunov-Vektoren berechnet werden und aus diesen die Lyapunov-Exponenten, wurde in Abschnitt 2.3.1.1 theoretisch dargelegt, und in Abschnitt 3.1.4 wird die praktische Umsetzung erläutert.

### 3.1.3 Präparation von Systemen

Neben der sinnvollen Wahl von Simulationsparametern und der Voraussetzung eines richtig und optimal funktionierenden Simulationsprogrammes ist die Präparation ein essentieller Bestandteil für die erfolgreiche Durchführung numerischer Simulationen. Molekulardynamische Systeme werden durch Teilchenposition und Teilchengeschwindigkeit charakterisiert. Von Simulationen kristalliner Materialien abgesehen, sollten die Teilchenpositionen nach der Präparation keine ausgezeichnete Struktur aufweisen. Daher werden die Startpositionen zumeist zufällig bestimmt. Dies ist vor allem in Systemen sinnvoll, in denen die Temperatur so niedrig ist, daß das

System keine schnellen Umordnungen der Teilchen zuläßt. Die Teilchengeschwindigkeiten wiederum sind für die Charakterisierung des Systems in Hinblick auf die zugeordnete Temperatur wichtig. Identifiziert man die Temperatur als Mittel der kinetischen Energien der Teilchen, so wird klar, daß für die Präparation eines Systems die Geschwindigkeiten ein zentrales Problem darstellen. Der einfachste Weg, die Teilchengeschwindigkeiten zu präparieren, ist die Geschwindigkeiten zufällig mit einer Boltzmannverteilung zu generieren. Natürlich befindet sich ein nach diesem Schema erzeugtes System nicht im thermischen Gleichgewicht. Dazu muß das System eine adäquate Zeit integriert werden und dabei ist es üblicherweise nötig, die Geschwindigkeiten periodisch anzupassen / zu normieren, um die angestrebte Temperatur zu erreichen. Nur so kann erreicht werden, daß das System nicht mehr von den Ausgangsbedingungen abhängt und den angestrebten Parametern entspricht. Genauere Ausführungen zu den durchgeführten Simulationen finden sich im Abschnitt 4.1.

### 3.1.4 Orthogonalisierungsroutine für die Bestimmung des Lyapunov-Spektrums

Die zu Beginn der Simulation erzeugten orthogonalen Störungsvektoren  $\delta \mathbf{r} = [\delta x \ \delta v]$  werden im mathematischen Sinne für fast alle Störungen in die Richtung der größten Expansion gestreckt. Das bedeutet, daß alle Störungen auf ein und denselben Vektor  $\delta \mathbf{r}$  konvergieren. Alle anderen Expansions- und Kontraktionsrichtungen werden von dieser Richtung unterdrückt. Da in numerischen Simulationen nur eine endliche Genauigkeit der Vektoren verfügbar ist, würden nach entsprechend großen Zeiträumen alle Vektoren identisch sein und durch die Expansion auch den verfügbaren Zahlenraum verlassen. Um dies zu verhindern, müssen die Vektoren periodisch reorthonormiert werden. Das mathematische Verfahren wird als QR-Zerlegung bezeichnet.

#### 3.1.4.1 QR-Zerlegung

Das Problem der Reorthonormierung läßt sich als das mathematische Problem der QR-Zerlegung darstellen. Werden alle Störungsvektoren  $\delta \mathbf{r}_i$  als Spalten in eine Matrix  $\mathbb{A}$  eingefügt, so ist die Matrix  $\mathbb{Q}$  aus der QR-Zerlegung die Darstellung der Störungsvektoren in dem orthonormierten System. Genauer gesagt wird bei der QR-Zerlegung folgendes Problem gelöst: Eine Matrix  $\mathbb{A}$  wird als Produkt zweier Matrizen  $\mathbb{Q} \cdot \mathbb{R}$  dargestellt. Dabei ist  $\mathbb{Q}$  eine unitäre ( $\mathbb{Q}\mathbb{Q}^* = (\mathbb{I})$ ) und orthogonale ( $\mathbb{Q}\mathbb{Q}^T = (\mathbb{I})$ ) Matrix und  $\mathbb{R}$  eine obere Dreiecksmatrix. Die Ausführung der QR-Zerlegung kann über verschiedene Verfahren erfolgen. Die bekanntesten Verfahren sind das Gram-Schmidt-Verfahren, Givens-Rotationen und Householdertransformationen.

### 3.1.4.2 Gram-Schmidt-Algorithmus

Das genutzte Programm verwendet das Gram-Schmidt-Verfahren zur Orthonormierung des Vektorensystems. Dabei wird durch iterative Projektion der Vektoren aufeinander ein orthonormiertes Basisystem erzeugt. Im einzelnen stellt sich das Verfahren folgendermaßen dar. Einer der Störungsvektoren wird als Ausgangsvektor  $\vec{v}_1 = \delta \mathbf{r}_1$  festgelegt. Der resultierende erste orthonormierte Vektor ist dann  $\vec{u}_1 = \frac{\vec{v}_1}{|\vec{v}_1|}$ . Im nächsten Schritt wird der nächste Vektor  $\vec{u}'_2 = \vec{v}_2 - (\vec{v}_2 \vec{u}_1) \vec{u}_1$  bestimmt und anschließend auf  $\vec{u}_2 = \frac{\vec{u}'_2}{|\vec{u}'_2|}$  normiert. Damit sind  $\vec{u}_1$  und  $\vec{u}_2$  zueinander orthogonale Einheitsvektoren. Weitere zu den jeweils anderen senkrecht stehende Vektoren werden nach folgendem Schema errechnet:

$$\begin{aligned} \vec{u}'_n &= \vec{v}_n - \sum_{j=1}^{n-1} (\vec{v}_n \vec{u}_j) \vec{u}_j \\ \vec{u}_i &= \frac{\vec{u}'_i}{|\vec{u}'_i|}. \end{aligned} \tag{3.13}$$

Das so entstandene orthonormierte Vektorsystem spannt den gleichen Vektorraum wie die originalen Vektoren auf. Jedoch wird von diesem Verfahren nicht sichergestellt, daß es sich um ein Rechts- bzw. Linkssystem handelt. Da die Orthonormierung zur Bestimmung der Lyapunov-Exponenten dies jedoch nicht voraussetzt, ist eine Umordnung der Vektoren nicht nötig. Die Matrix  $\mathbb{Q}$  entspricht dann den spaltenweise zusammengeführten Vektoren  $\vec{u}_i$ , während in  $\mathbb{R}$  die Rücktransformation von  $\vec{u}_i \rightarrow \vec{v}_i$  enthalten ist. Dabei sind auf der Hauptdiagonalen die Streck- bzw. Stauchungsfaktoren der Vektoren enthalten. Diese liefern nach zeitlicher Mittelung die zu der jeweiligen Expansionsrichtung gehörenden Lyapunov-Exponenten. Genauer wird dies in Abschnitt 3.3.2 erläutert.

## 3.2 Parallelisierungstechnik mittels MPI

Zeitintensive Simulationen werden seit der Verfügbarkeit von Clustern bzw. Multiprozessor-systemen durch Parallelisierung des Programmcodes beschleunigt. Dabei spielt insbesondere die Art der Simulation eine Rolle. Nicht jedes Problem kann beliebig fein parallelisiert werden. Ein Programm, bei dem eine sequentiell aufeinander aufbauende Berechnung ausgeführt werden muß, ist weitaus schwerer zu parallelisieren als eine in viele kleine Teilprobleme zerlegbare Aufgabe. Zu letzteren gehören unter anderem Probleme der Hydro-/Aerodynamik wie Strömungsoptimierungen und Wettervorhersageprobleme, finite Elemente Systeme (FEM) wie in der Materialwissenschaft. Das vorliegende Programm bietet an drei Stellen Ansatzpunkte zur

Parallelisierung. Das sind die eigentliche molekulardynamische Simulation des Referenzsystems, die Simulation der linearisierten Systeme und die periodisch auszuführenden Orthonormierungen. Zunächst ist es möglich, die Molekulardynamik des nichtlinearen Referenzsystems, also die Integration der Bewegungsgleichungen, verteilt zu berechnen. Für das Lennard-Jones-Potential mit seiner geringen Fernwirkung ist es prinzipiell möglich das System in Teilbereiche zu gliedern und somit höhere Teilchenzahlen im Gesamtsystem zu erreichen. Diese Überlegungen spielen jedoch für das vorliegende Problem keine Rolle, da die Berechnung des Referenzsystems nur einen kleinen Bruchteil des Rechenaufwandes darstellt. Da für jedes Teilchen im Referenzsystem und für jede Dimension des Simulationsgebietes zwei linearisierte Systeme berechnet werden müssen (siehe dazu Abschnitt 3.1), ist die Menge an zu berechnenden linearisierten Systemen in der Größenordnung von mehreren hundert anzusetzen. Es bietet sich daher an, die linearisierten Systeme verteilt berechnen zu lassen. Zudem muß keine umfangreiche Parallelisierung vorgenommen werden, da man einfach die  $2dN$  linearisierten Systeme auf eine Menge  $M$  Prozessoren verteilen kann, in dem man jedem Prozessor  $2dN/M$  Systeme zuteilt. Damit ist auch der Kommunikationsaufwand zwischen den Prozessoren minimal, da nur zum jeweiligen Start der Simulation bzw. nach der Reorthonormierung die Daten verteilt werden müssen. Als letztes Teilproblem bleibt noch die Orthonormierung der Störungsvektoren bzw. Lyapunov-Vektoren. Wie bereits in Abschnitt 3.1.4 beschrieben, läßt sich das Problem als QR-Zerlegung einer Matrix beschreiben. Das heißt, daß aus allen Vektoren der linearisierten Systeme eine Matrix erzeugt wird, die dann einer QR-Zerlegung unterzogen wird. Dies ist der mit Abstand rechenaufwendigste Teil des gesamten Programms, da die Zeit für eine QR-Zerlegung  $\sim N^3$  skaliert. Glücklicherweise existieren für derartige algebraische Probleme optimierte Algorithmen, die auch für parallelisierte Anwendungen nutzbar sind (z.B. LAPACK). Einfach ausgedrückt, wird die Matrix in Teilmatrizen zerlegt, und dann auf separaten Prozessoren orthogonalisiert. Die verbreitetsten Arten, ein Programm zu parallelisieren, bieten MPI (Message Passing Interface) und OpenMP. Während OpenMP die Parallelisierung in großem Umfang dem Compiler überläßt, bietet MPI die Möglichkeit, jede Kommunikation und damit jede Verteilung von Aufgaben explizit bis ins Detail vorzugeben. In den nachfolgenden Abschnitten wird auf die Grundzüge des MPI eingegangen und die Einbindung in das Simulationsprogramm beschrieben.

### 3.2.1 Grundzüge des Message Passing Interface (MPI)

Die Grundidee des MPI wird durch seine Namensgebung schon recht klar umrissen. Das "Message Passing Interface" bietet dem Programmierer eine Schnittstelle an, über die er Kommunikation zwischen einzelnen Prozessoren abwickeln kann. Dabei reicht der Funktionsumfang

---

des MPI-Standards von "low level" Funktionen für einzelne Kommunikationen bis zu gruppenweisen und kollektiven Kommunikationsfunktionen. Doch bevor jedwede Kommunikation stattfinden kann, sind folgende Aufrufe innerhalb des Programmcodes zwingend erforderlich:

- `MPI_INIT(ierr)` - Initialisierungsroutine
- `MPI_COMM_RANK(MPI_COMM_WORLD, myid, ierr)` - Erteilt jedem Prozess bzw. Prozessor einen Rang (Nummer), anhand derer er identifiziert wird
- `MPI_COMM_SIZE(MPI_COMM_WORLD, numprocs, ierr)` - Liefert die Anzahl der beteiligten Prozessoren zurück.
- `MPI_FINALIZE()`

Durch den Aufruf der ersten drei Funktionen (hier im FORTRAN Code angeben) stellt das MPI dem Nutzer wesentliche Werkzeuge zur Verfügung. Die letzte Funktion `MPI_FINALIZE` bildet den Abschluß eines jeden MPI Programms. Wenn es für den Programmablauf sinnvoll ist, können auch weitere Untergruppen als Kommunikatoren erzeugt werden, die eine beliebige Aufteilung ermöglichen. Zudem sind viele der üblichen Gruppenoperationen wie z.B: Schnittmengen und Vereinigungen definiert, so daß sich selbst komplexe Hierarchien abbilden lassen. Für viele physikalische Aufgaben ist es zudem wünschenswert, die Prozessoren nach einem vorgegebenem (Koordinaten-)System aufzuteilen. Dies wird im MPI Standard mittels der Funktion `MPI_CART_CREATE` gelöst, die die Prozessoren auf eine N-dimensionale Gruppe aufteilen. Die logische Zuweisung der oben definierten Ränge zu der Position in der kartesischen Gruppe wird über die verwandte Funktion `MPI_CART_RANK` bereitgestellt, die die Koordinaten in den Rang des Prozesses umrechnet. Derartige Aufteilungen sind in der Hydrodynamik oder in FEM-Systemen sinnvoll, bei denen reale Gebiete an den Rändern miteinander wechselwirken. Die einfachsten Kommunikationsfunktionen im MPI Standard sind:

- `MPI_SEND(buf, count, datatype, dest, tag, comm)` - Senderoutine
- `MPI_RECV(buf, count, datatype, source, tag, comm, status)` - Empfangsroutine.

Die Senderoutine `MPI_SEND` verschickt ein Paket Daten `buf`, das eine Anzahl `count` des Datentypes `datatype` enthält, an den Prozeß `dest` im Kommunikator `comm`. Optional kann mit der Variable `tag` noch eine Zusatzinformation versendet werden. Gleichmaßen empfängt die

---



Routine `MPI_RECV` die Daten in oben angegebener Weise von dem Prozess `source`. Die Send-/Empfangsfunktionen treten sinnvollerweise stets paarweise auf. Die Grundfunktionen sind sogenannte blockierende Routinen, das heißt, daß beide Funktionen den Programmablauf unterbrechen und auf die jeweils zugehörige Funktion warten werden. Solange ein Programm nur sehr sporadisch Informationen austauscht und zudem nur sehr geringe Datenmengen versendet werden, sind diese Funktionen ohne größere Anstrengung effektiv einsetzbar. Sind hingegen häufigere Kommunikationen und vor allem sehr asynchron laufende Teilprozesse vorhanden, kann die Verarbeitungsgeschwindigkeit durch die Kommunikation stark beeinträchtigt werden. Dies kann mit abgewandelten Send-/Empfangsroutinen umgangen werden. Zum einen gibt es mit `MPI_BSEND` und `MPI_BRECV` die Möglichkeit, Nachrichten zeitweilig in einem Speicherbereich abzulegen (sogenannte "buffered sends"). Solange ausreichend Speicher zur Verfügung steht, können die Prozesse unabhängig voneinander fortfahren, ohne auf die jeweilige Kommunikation warten zu müssen. Diese Option ist insbesondere sinnvoll, wenn das parallelisierte Programm auf einem "shared memory" System ausgeführt werden soll. In diesem Fall ist der Zugriff auf die gespeicherten Nachrichten besonders einfach und schnell. Ein Nachteil dieses Vorgehens liegt in der Notwendigkeit, genügenden Speicher vorzuhalten, was allgemein bedeutet, daß speicherintensive Programme unter Umständen beschränkt werden müssen. Zudem muß je Kommunikation die Nachricht mehrfach im Speicher kopiert werden (Sendespeicher → Puffer → Empfangsspeicher). Eine weitere Möglichkeit sind die sogenannten synchronen Send-/Empfangsroutinen `MPI_SSEND` und `MPI_SRECV`. Im Gegensatz zu den Standardfunktionen wird hier vor dem eigentlichen Datenaustausch sichergestellt, daß sowohl der Sender als auch der Empfänger bereit sind, die Daten entgegenzunehmen. Das wird durch Versenden einer Anfrage zum Empfänger erreicht, der, wenn er bereit ist, eine Bestätigung zurückliefert. Große Datensätze können so sinnvoller versandt werden, da erst die Send-/Empfangspuffer gefüllt werden, wenn der Transfer zügig erledigt werden kann und die vorangehenden Anfragen im Vergleich zum eigentlichen Datensatz sehr klein sind. Viele kleine Datenpakete sind für diese Sendart daher eher ungeeignet. Für Programme mit hohem Datenaufkommen und vor allem häufigen Kommunikationen bieten sich die nicht blockierenden Send-/Empfangsroutinen an. Es gibt für jede der oben genannten blockierenden Routinen eine entsprechende nicht blockierende Routine. Diese werden durch Hinzufügen eines `I` im Namen gekennzeichnet (z.B: `MPI_ISEND`). Nutzt man diese interaktiven Kommunikationsfunktionen, kann man auch deutlich asynchrone Rechenprozesse gut vernetzen. Der jeweilige Sender bzw. Empfänger startet die Routine, geht dann aber wieder zur Ausführung der Rechnungen über. Die Kommunikation findet quasi nebenbei statt. Allerdings ist im Gegensatz zu den blockierenden Routinen vom Programmierer sicherzustellen, daß Daten, die empfangen werden sollen, auch bis zum Gebrauchszeitpunkt

---

wirklich vorhanden sind.

Alle bisher genannten Kommunikationsprozeduren sind sogenannte "point to point" Kommunikationen. Das heißt, daß jeweils nur ein Paar Prozesse miteinander Daten austauschen. Für die typischen "Master-Worker" Programme ist häufig eine globale Kommunikation vom Hauptprozeß zu allen Arbeitsprozessen, sowohl für die Verteilung von Aufgaben als auch zur Aquirierung der Ergebnisse, erwünscht. Der MPI-Standard bietet hierfür eine Vielzahl vordefinierter kollektiver Kommunikationsmöglichkeiten. Diese basieren zwar prinzipiell auf den vorher erläuterten Grundfunktionen, sind aber für die jeweilige Aufgabe bereits optimal implementiert. Einige der wichtigsten Funktionen sind:

- `MPI_BCAST( buffer, count, datatype, root, comm )`
- `MPI_GATHER( sendbuf, sendcount, sendtype, recvbuf, recvcount, recvtype, root, comm)`
- `MPI_SCATTER( sendbuf, sendcount, sendtype, recvbuf, recvcount, recvtype, root, comm)`
- `MPI_ALLGATHER( sendbuf, sendcount, sendtype, recvbuf, recvcount, recvtype, comm)`
- `MPI_REDUCE( sendbuf, recvbuf, count, datatype, op, root, comm)`
- `MPI_ALLREDUCE( sendbuf, recvbuf, count, datatype, op, comm)`
- `MPI_BARRIER( comm )`.

Es ist offensichtlich, daß alle diese Funktionen höchstens den Hauptprozeß (gekennzeichnet als "root") explizit angegeben und ansonsten nur die Kommunikatorgruppe "comm" für die jeweilige Operation maßgeblich ist. Die anderen zu übergebenden Parameter sind Angaben über die Art und Größe der Nachrichten sowie der Speicherort der zu übertragenden Daten. Der Aufruf von `MPI_BCAST` sendet die im Puffer gespeicherten Daten an jeden Prozeß der sich in der Gruppe "comm" befindet. Damit ist sichergestellt, daß jeder Prozeß den gleichen Datensatz erhalten hat. Damit ist `MPI_BCAST` eine Aneinanderreihung von einfachen `MPI_SEND` und `MPI_RECV`, die jedem Prozeß eine Kopie der Daten zur Verfügung stellt. Die Funktion `MPI_GATHER` sammelt von jedem Prozeß einen Datensatz gleicher Größe ein und liefert das Ergebnis als ein Feld der aneinandergereihten Daten an den Hauptprozeß. Den umgekehrten Effekt hat `MPI_SCATTER`. Dabei wird eine Datenmenge der Größe  $N$  auf  $M$  Prozesse so verteilt, daß jeder Prozeß genau  $N/M$  des Datensatzes erhält. Dabei wird die Verteilung der Daten gemäß des Ranges des Prozesses durchgeführt. Genauer gesagt lassen `MPI_GATHER` und `MPI_SCATTER` die innere Ordnung der Daten intakt, so daß ein mit `MPI_SCATTER`

---

verteilter Datensatz durch `MPI_GATHER` wieder exakt zum gleichen Datensatz zusammengefügt wird. Sollen alle Daten, die per `MPI_GATHER` gesammelt wurden jedem Prozeß zur Verfügung gestellt werden, wird die Funktion `MPI_ALLGATHER` benutzt. Ist es erwünscht mit den zu sammelnden Daten einfache Operationen durchzuführen, kann dafür die Funktion `MPI_REDUCE` genutzt werden. Der Parameter "op" steht hierbei für eine vordefinierte Operation die auf die Datensätze angewandt werden soll. Es stehen unter anderem logische Verknüpfungen sowie Summen-/Produktbildung sowie Maxima-/Minimasuche zur Verfügung. Die Schwesterfunktion `MPI_ALLREDUCE` liefert die bei `MPI_REDUCE` erzeugten Werte nicht nur zum Hauptprozeß, sondern gleichzeitig noch an alle in der Gruppe vorhandenen Prozesse zurück. Zuletzt sei noch die Funktion `MPI_BARRIER` erwähnt, die alle Prozesse an einem definierten Punkt im Code anhält, bis alle anderen Prozesse ebenfalls dort angelangt sind. Das ist zwar im eigentlichen Sinne keine Kommunikationsfunktion, ist aber die grundlegende Funktion für alle kollektiven Kommunikationen, die nicht die vordefinierten kollektiven Funktionen benutzen.

Der MPI-Standard stellt also eine Vielzahl von Funktionen zur Verfügung, die es dem Programmierer erlaubt, den für das jeweilige Parallelisierungsproblem optimierten Quellcode zu erzeugen. Welche Funktionen für den jeweiligen Fall am sinnvollsten/geeignetsten sind, entscheidet nicht nur das Programm, sondern auch die Architektur des verwendeten Systems. Im folgenden Abschnitt wird der Einsatz von MPI im verwendeten Simulationsprogramm dargestellt.

### 3.2.2 Einbindung in das Simulationsprogramm

Der Aufbau des Programms läßt sich als zweistufiges Master/Worker-Schema beschreiben. Der Hauptprozeß (Master) stellt die Startdaten zu Verfügung und liefert alle Ausgaben. Die Ausgangsdaten werden entweder neu erzeugt oder aus früheren Ausgaben eingelesen. Jeder Worker-Prozeß erhält jeweils per `MPI_BCAST` den kompletten Parametersatz der Simulation sowie die Kopie des Referenzsystems (Teilchenpositionen und -geschwindigkeiten). Zusätzlich wird über `MPI_SEND/RECV` jedem Prozeß eine adäquate Menge an linearisierten Systemen zugewiesen. Genauer gesagt  $2N \cdot D/M$  Systeme bei einer Teilchenzahl von  $N$  in  $D$  Dimensionen bei  $M$  Prozessoren. Damit berechnet nun jeder Prozeß (inklusive des Hauptprozesses) das Referenzsystem und zusätzlich linearisierte Systeme. Nach einer festgelegten Anzahl von Zeitschritten wird eine Reorthonormierung der Lyapunov-Vektoren durchgeführt. Dabei senden alle Prozesse ihre Vektoren an eine parallelisierte Orthonormierungsroutine, die dann ihrerseits die Verteilung auf die Prozessoren übernimmt. Nach Abschluß der Reorthonormierung sendet diese Routine wieder

---

die jeweiligen Vektoren an die Prozesse zurück. Durch diese Aufteilung der Arbeit kann das Simulationsproblem prinzipiell auf beliebig viele Prozessoren verteilt werden. In Abbildung 3.1 ist der Programmaufbau schematisch dargestellt.

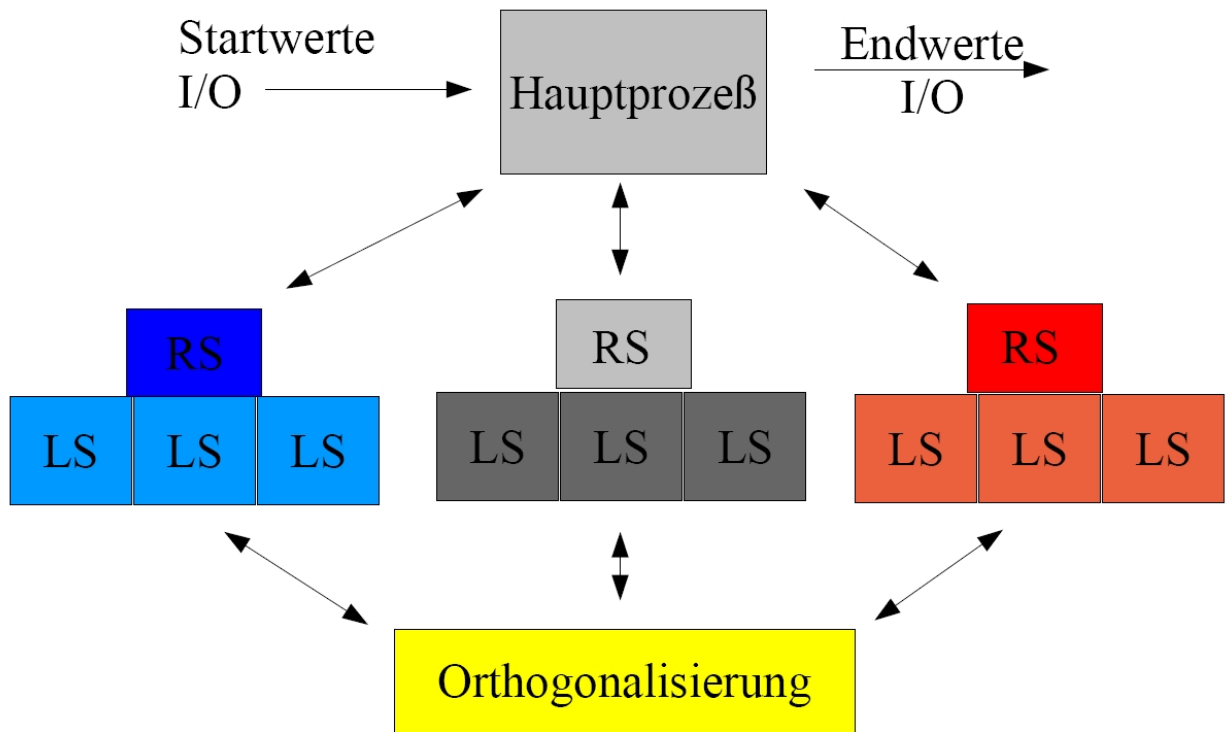


Abbildung 3.1: Schematischer Programmablauf, mit RS Referenzsystem und LS linearisierte Systeme

Allerdings ist es zweckmäßig, einen Kompromiß zwischen dem Kommunikationsaufwand und dem Rechenaufwand zu finden. Zwar bleibt die zu sendende Datenmenge gleich, aber viele kleine Kommunikationen sind je nach Architektur wesentlich langsamer als wenige große Datenmengen. Nehmen wir zum Beispiel an, wir haben ein Berechnungsproblem der Größe  $N$  und wollen die zugehörige Datenmenge auf  $M$  Prozessen verteilen, so daß jeder die gleiche Menge Daten erhält. Jede Kommunikation nimmt dann  $\tau_A + N/M\tau_S$  in Anspruch, wobei  $\tau_A$  die Zeit ist, die beide Prozessoren benötigen, die Verbindung herzustellen beziehungsweise an der jeweiligen Position im Programm zu sein, diese zu empfangen oder zu senden, und  $\tau_S$  die Zeit, die ein Datenpaket der Größe 1 benötigt, um gesendet zu werden. Normalerweise ist  $\tau_A \gg \tau_S$ . Die gesamte Kommunikation dauert dann  $M \cdot (\tau_A + N/M\tau_S)$ . Solange jedoch  $N/M$  entsprechend groß ist, wird sich die Kommunikationszeit kaum ändern. In dem Fall erhöht die Anzahl der

Prozesse die Arbeitsgeschwindigkeit, da mehr Prozesse das Problem gleichzeitig bearbeiten. Für einen kompletten Arbeitsschritt fiele dann die Zeit  $M \cdot (\tau_A + N/M\tau_S) + N/M \cdot \tau_P$  an, wobei  $\tau_P$  die Berechnungszeit für ein Problem der Größe "1" darstellt. Wenn  $\tau_P \gg \tau_A \gg \tau_S$  ist, wird durch die Erhöhung von  $M$  die Gesamtzeit für einen großen Bereich von  $M$  stets verringert werden. Sollte jedoch  $\tau_P$  in der Größenordnung von  $\tau_A$  liegen, so wird sich ein relativ deutliches Optimum für die Menge an Prozessoren abzeichnen. In Fig. 3.2 sind einige mögliche Verläufe der Berechnungszeit angegeben.

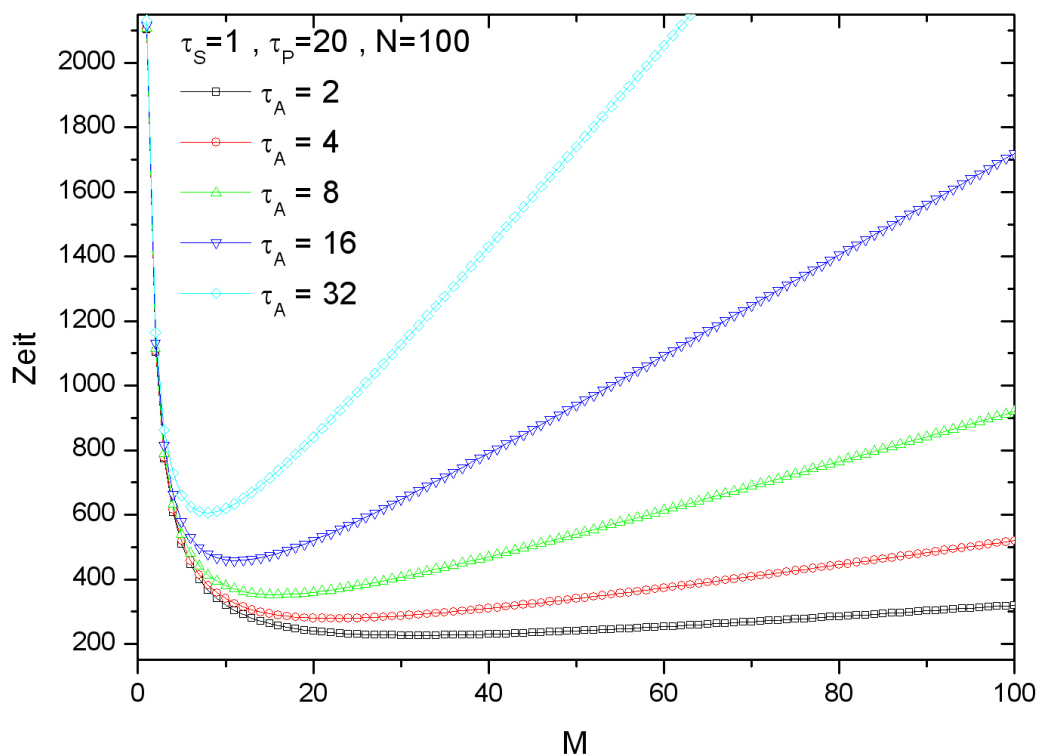


Abbildung 3.2: Berechnungszeit für ein Modellsystem der Größe  $N = 100$  in Abhängigkeit der Prozessorenanzahl.

Man erkennt deutlich, daß für kleine  $\tau_A$  die Berechnungszeit bis etwa 30-40 Prozessoren sinkt, und danach leicht ansteigt. Je größer  $\tau_A$  wird, umso ineffektiver ist der Einsatz zu vieler Prozessoren. Diese Betrachtung wird unter Umständen noch komplizierter, wenn die Hardware, die zur Berechnung genutzt wird, nicht homogen ist, oder über verschiedene Kommunikationswege verfügt.

### 3.3 Berechnete Größen

Der folgende Abschnitt stellt die für die Auswertung in Kapitel 4 verwendeten Größen und deren Ableitung dar. Darunter befinden sich grundlegende Größen wie das "Mean Square Displacement" oder das Lyapunov-Spektrum sowie statische und dynamische Korrelationsfunktionen der Systemgrößen wie der Lyapunov-Vektoren.

#### 3.3.1 Mean Square Displacement $\langle r^2 \rangle$

Eine der einfachsten und zudem oft berechneten Größen ist die mittlere quadratische Verschiebung (Mean Square Displacement (MSD))  $\langle r^2 \rangle$ . Es beschreibt die Bewegung von Teilchen innerhalb eines molekulardynamischen Systems. Genauer gesagt ist

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{M_{\text{conf}} N} \sum_{\text{conf}} \sum_{i=1}^N (r_i(t) - r_i(0))^2, \quad (3.14)$$

das Konfigurations- und Teilchenmittel der Verschiebungen vom Ausgangsort im betrachteten Zeitintervall. Wobei zu beachten ist, daß für Systeme mit einer Dimension  $d > 1$  der Abstand natürlich aus den Distanzvektoren bestimmt wird. Das MSD ist seinerseits verknüpft mit der Diffusionskonstante und bietet so die Möglichkeit aus numerischen Simulationen Aussagen über das Diffusionsverhalten zu treffen. Allgemein ist für ein System der Dimension  $d$

$$D = \frac{1}{2d \cdot t} \lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2 \rangle. \quad (3.15)$$

Da das MSD leicht berechenbar ist, stellt es zudem eine gute Größe dar, um sich zunächst einen Überblick über den Zustand des Systems zu verschaffen. Prinzipiell zeigt das MSD im Zeitverlauf drei wesentliche Bereiche. Für kurze Zeitspannen ist das MSD proportional zu  $t^2$ , d.h. der Abstand vom Ausgangspunkt nimmt linear mit der Zeit  $t$  zu. In diesem Bereich wird das Verhalten der Teilchen als ballistisch bezeichnet, da die Teilchen für kurze Zeiten näherungsweise geradlinig gleichförmige Bewegungen ausführen und nur wenig Wechselwirkung mit benachbarten Teilchen spüren. Im Falle von Hartkugelsystemen ist der ballistische Zeitbereich als die mittlere Zeit zwischen den Zusammenstößen der Teilchen vorstellbar. Für große Zeiten  $t$  ergibt sich der oben erwähnte Zusammenhang mit der Diffusionskonstante. Für lange Zeiten spielen die individuellen Ereignisse wie Stöße keine signifikante Rolle mehr, sondern es zählen gemittelte Werte und ergeben so die Transportgrößen. Zwischen den beiden Bereichen befindet

sich ein Übergangsbereich, der je nach Systemzustand unterschiedlich stark ausgeprägt sein kann. Insbesondere für Systeme mit hohen Dichten und niedrigen Temperaturen kann dieser Bereich sehr ausgedehnt sein. Stellt man sich ein relativ dicht gepacktes System vor, so ergibt sich ein mittlerer Abstand zwischen den Teilchen. Da wie schon erwähnt die Teilchen sich für kurze Zeiten ballistisch bewegen, gibt es eine charakteristische Zeitspanne  $\tau$ , die für das Durchqueren des mittleren Abstandes nötig ist, um in die Nähe eines benachbarten Teilchens zu gelangen. Ist die Dichte hoch genug, so befinden sich in allen Richtungen so viele Nachbarn, so daß das Teilchen nicht ungehindert diese Umgebung verlassen kann. Die benachbarten Teilchen wirken also wie eine Art Käfig für das betrachtete Teilchen. Daher wird dieser Effekt auch "Cage-Effect" genannt. Je höher die Dichte, umso länger verbleibt ein Großteil der Teilchen innerhalb dieser gegenseitig gebildeten "Käfige" und damit stagniert das MSD etwa auf dem Niveau der durchschnittlichen Käfiggröße. Erst für wesentlich längere Zeiten sind die Teilchen in der Lage, die ursprüngliche Umgebung zu verlassen. Das angesprochene diffusive Verhalten für große Zeiten stellt sich erst ein, wenn die durchschnittliche Verweilzeit innerhalb der "Käfige" deutlich überschritten ist. Für Systeme im Glaszustand kann das MSD auch für unendlich lange Zeit stagnieren.

### 3.3.2 Lyapunov-Spektrum

Das Lyapunov-Spektrum wird aus den Expansionsraten der Lyapunov-Vektoren berechnet. Wie in Abschnitt 3.1.4.2 beschrieben, liefert die Reorthonormierung der Lyapunov-Vektoren Streckungsfaktoren in die jeweiligen Expansionsrichtungen. Die Lyapunov-Exponenten werden als zeitliches Mittel dieser Faktoren analog zu Gleichung 2.1 berechnet aus:

$$\lambda_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln \mathbb{R}_{ii}(t). \quad (3.16)$$

Dabei sind  $\mathbb{R}_{ii}(t)$  die Hauptdiagonaleinträge der  $\mathbb{R}$ -Matrix aus der QR-Zerlegung zum Zeitpunkt  $t$ . Da es insgesamt  $2dN$  solcher Einträge gibt, ergibt sich damit das Lyapunov-Spektrum. Die Sortierung der Lyapunov-Exponenten  $\lambda_1 > \lambda_2 > \dots \lambda_{2dN}$  ist nach entsprechend langen Zeiträumen bzw. ausreichender Mittelung stets gegeben. Dies folgt aus der Tatsache, daß die Vektoren stets in Richtung der stärksten Expansion getrieben werden, und damit die Abfolge der Vektoren bei der Orthonormierung immer mit der größten Expansionsrichtung beginnen. Alle weiteren Vektoren liefern dann absteigend die jeweils nächst größte Expansionsrichtung. Zu beachten ist bei der praktischen Berechnung, daß die Störungsvektoren erst nach einer adäquaten Zeit auf die Richtungen der Expansionen und damit zu den Lyapunov-Vektoren konvergieren.

Genauere Ausführungen hierzu sowie zu den Einflüssen der Simulationsparameter findet sich in Abschnitt 4.1.

### 3.3.3 Statische Korrelationsfunktionen

Wie bereits in 2.3.2 angesprochen, beruht die Auswertung der molekulardynamischen Simulationen in dieser Arbeit auf der Ermittlung verschiedener Korrelationsfunktionen. Die ermittelten statischen Korrelationsfunktionen sind mit dem üblichen statischen Strukturfaktor verwandt. Daher geben sei hier noch einmal die Definition angegeben. Der statische Strukturfaktor ist die Autokorrelation der Dichtefluktuation

$$\delta\rho(\vec{q}, (t)) = \sum_{i=1}^N \exp[i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)] \quad (3.17)$$

und damit

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle \delta\rho(\vec{q}, t) \delta\rho(\vec{q}, t)^* \rangle . \quad (3.18)$$

Dabei bezeichnet  $\langle \dots \rangle$  hier das Zeit- und Ensemblemittel. Der statische Strukturfaktor ist vor allem zur Charakterisierung des Ordnungszustandes innerhalb des Systems nützlich, gibt er doch die durchschnittliche Verteilung der Teilchen im Raum an. Daher kann man auch einschätzen, inwieweit das System eine Nah- bzw. Fernordnung aufweist. Kristalline Systeme haben ein sehr stark strukturiertes  $S(\vec{q})$ , das die regelmäßige Anordnung im Kristallgitter widerspiegelt. Insofern ist auch die Verbindung zum experimentalphysikalischen Bereich erkennbar, da es vielfältige Meßmethoden zur Untersuchung des strukturellen Aufbaus von Materialien gibt. Für die Berechnung des statischen Strukturfaktors sind nur minimale Änderungen an dem in den vorherigen Punkten beschriebenen Programmablauf nötig. Es ist lediglich nach Berechnung der neuen Positionen nötig,  $\delta\rho$  für die gewünschten  $\vec{q}$  zu bestimmen und daraus  $S(\vec{q})$  zu bestimmen. Jedoch ist die Wahl der  $\vec{q}$  durch die Abmessungen des Systems begrenzt und kann daher nicht einen beliebigen Bereich abdecken. Genauer gesagt ist der kleinste Vektor  $\vec{q}$  in der Länge durch  $|\vec{q}_{\min}| = \frac{2\pi}{L_{\text{Box}}}$  begrenzt. Weiterhin sind nur solche  $\vec{q}$  sinnvoll zu definieren, die als Einträge in den jeweiligen Raumrichtungen ganzzahlige Vielfache von  $|\vec{q}_{\min}|$  enthalten. Daraus resultiert ein von der Systemgröße und Teilchendichte abhängiges Raster an sinnvollen Werten für  $\vec{q}$ .

Der auf die Lyapunov-Vektoren bezogene statische LV-Strukturfaktor für Dimensionen  $d > 1$



wird wie folgt definiert:

$$\mathbf{S}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \langle \vec{u}_{\parallel,\perp}^{\alpha}(\vec{q}, t) \otimes \vec{u}_{\parallel,\perp}^{\beta}(\vec{q}, t) \rangle_t . \quad (3.19)$$

In den Korrelationsfunktionen werden nur die Ortskomponenten der Lyapunov-Vektoren  $\Delta\vec{r}_j$ , also die Verschiebungen  $\Delta x_j$  und  $\Delta y_j$  genutzt. Es lassen sich jedoch in gleicher Weise Korrelationsfunktionen mit den Geschwindigkeitskomponenten definieren, auf die aber nicht näher eingegangen werden soll. In den zu berechnenden Größen kennzeichnen  $\alpha$  und  $\beta$  den zu dem Lyapunov-Exponenten  $\alpha$  oder  $\beta$  zugehörigen Lyapunov-Vektor und deren abhängige Größen. Durch  $\otimes$  wird das Tensorprodukt gekennzeichnet.

Damit entsteht (hier am Beispiel von  $d = 2$ )

$$\vec{u}^{\alpha}(\vec{q}, t) = \sum_{j=1}^N \Delta\vec{r}_j^{\alpha} e^{-i\vec{q}\vec{r}_j} \quad (3.20)$$

als zweikomponentiger Vektor. Der Vektor  $\vec{u}^{\alpha}$  läßt sich noch in die Anteile parallel und senkrecht zu  $\vec{q}$  aufgespalten, so daß

$$\mathbf{u}_{\parallel}^{\alpha} = \frac{\vec{u}^{\alpha} \vec{q}}{|\vec{q}|} \quad (3.21)$$

und

$$\mathbf{u}_{\perp}^{\alpha} = \frac{\vec{u}^{\alpha} \vec{q}_{\perp}}{|\vec{q}_{\perp}|} \quad (3.22)$$

die Einträge von  $\mathbf{u}_{\parallel,\perp}^{\alpha}(\vec{q}, t)$  sind. Der Vektor  $\vec{q}_{\perp}$  ist der auf  $\vec{q}$  senkrecht stehende Vektor. Der resultierende LV-Strukturfaktor ist also ein 2x2 Tensor mit den Einträgen

$$\mathbf{S}^{\alpha\beta}(\vec{q}) = \begin{pmatrix} S_{\parallel,\parallel}^{\alpha\beta} & S_{\parallel,\perp}^{\alpha\beta} \\ S_{\perp,\parallel}^{\alpha\beta} & S_{\perp,\perp}^{\alpha\beta} \end{pmatrix} . \quad (3.23)$$

### 3.3.4 Dynamische Korrelationsfunktionen

Die dynamischen Korrelationsfunktionen sind analog zu den statischen Korrelationsfunktionen definiert. Allerdings werden hier die Korrelationen zu verschiedenen Zeiten gebildet. Es ergeben sich also:

$$S(\vec{q}, \omega) = \int \frac{1}{N} \langle \delta\rho(\vec{q}, t) \delta\rho(\vec{q}, t + \tau)^* \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau, \quad (3.24)$$

und

$$\mathbf{S}^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega) = \int \langle \vec{u}_{\parallel,\perp}^{\alpha}(\vec{q}, t) \otimes \vec{u}_{\parallel,\perp}^{\beta}(\vec{q}, t + \tau) \rangle_t e^{-i\omega\tau} d\tau. \quad (3.25)$$

Dabei sind  $\delta\rho(\vec{q}, t)$  und  $\vec{u}_{\parallel,\perp}^{\alpha}(\vec{q}, t)$  wie im vorherigen Abschnitt definiert. Diese Korrelationsfunktionen ( $S(\vec{q}, \omega)$  und  $\mathbf{S}^{\alpha\beta}(\vec{q}, \omega)$ ) geben Auskunft über die im System stattfindenden dynamischen Vorgänge. Der Vergleich beider Größen wird dabei helfen, die Unterschiede und Gemeinsamkeiten von Phononen und hydrodynamischen Lyapunov-Moden (HLM) zu untersuchen.

### 3.3.5 Hydrodynamische Lyapunov-Moden

Die hydrodynamischen Lyapunov-Moden können aus den statischen und dynamischen LV-Korrelationsfunktionen ermittelt werden. Zur einfacheren Beschreibung der Vorgehensweisen werden im folgenden nur die Auswertungen für Größen aus eindimensionalen Systemen beschrieben. Für mehrdimensionale Systeme erfolgt die Auswertung analog für die jeweiligen Komponenten. Für die statischen LV-Korrelationen wird die Abhängigkeit  $\mathbf{S}^{\alpha\alpha}(\mathbf{q}, \lambda)$  untersucht.  $\mathbf{S}^{\alpha\alpha}(\vec{q}, \lambda)$  stellt also eine Oberfläche in 2D dar. Wichtig wird die Bestimmung von  $\lambda \sim \mathbf{q}_{\max}$  sein. Das heißt, daß für ein festes  $\lambda$  derjenige Wert für  $\mathbf{q}$  ermittelt wird, für den  $\mathbf{S}^{\alpha\alpha}(\mathbf{q}, \lambda)$  maximal ist.

Für die dynamischen LV-Korrelationen ist die Situation komplexer. Wie bereits erwähnt, werden die kollektiven Anregungen im berechneten System als HLMs bezeichnet. Über die Bildung der Korrelationsfunktionen kann man diese Anregungen genauer ermitteln. Ein sich zeitlich wiederholendes Signal wird sich in der Korrelation als solches wiederfinden. Da jedoch die Anregungen in aller Regel keine unendliche Lebensdauer aufweisen und natürlich die Simulationszeit endlich ist, wird die Korrelation mit steigender Zeitdifferenz abnehmen.

Als einfachstes Beispiel einer gedämpften periodischen Funktion in einer Dimension bietet sich  $g(t) = e^{-\delta t} \cdot \sin(\omega_0 t)$  an. Dabei sei  $g(t)$  hier der Repräsentant der in vorigen Abschnitten eingeführten Funktion  $u^{\alpha}(t)$ . Die Autokorrelationsfunktion ist dann:

$$f(\tau) = \int_0^{\infty} g(t)g(t + \tau)dt = \int_0^{\infty} e^{-\delta(2t+\tau)} \sin(\omega_0 t) \sin(\omega_0 \cdot (t + \tau)) dt. \quad (3.26)$$

Die Integration liefert die Stammfunktion:

$$f(\tau) = e^{-\delta\tau} \left[ -\frac{e^{-2\delta t}(\omega_0 \sin(\omega_0(2t + \tau)) - \delta \cos(\omega_0(2t + \tau)))}{4(\delta^2 + \omega_0^2)} - \frac{e^{-2\delta t} \cos(\omega_0(\tau))}{4\delta} \right]. \quad (3.27)$$

Einsetzen der Grenzen und Vereinfachung liefert schließlich:

$$f(\tau) = e^{-\delta\tau} \left[ \frac{\omega_0 \sin(\omega_0 \tau)}{4(\delta^2 + \omega_0^2)} + \frac{\omega_0^2 \cos(\omega_0 \tau)}{4\delta(\delta^2 + \omega_0^2)} \right]. \quad (3.28)$$

Das bedeutet, daß die resultierende Korrelationsfunktion eine Überlagerung zweier Schwingungen liefert. Dabei ist zu beachten, daß für Frequenzen  $\omega_0 \gg \delta$  der zweite Term dominiert. Für sehr große  $\delta$  dominiert der erste Term, aber diese Funktion ist dann stark gedämpft und liefert nicht das gewünschte periodische Verhalten. Daher nehmen wir für die weitere Berechnung an, daß  $\delta$  relativ klein sei und  $\omega_0$  im Vergleich entsprechend größer. Um den allgemeinen Verlauf zu beschreiben, genügt es, sich auf die Form  $f(t) = e^{-\delta|t|} \cdot \cos(\omega_0 t)$  für die Korrelationsfunktion zu beschränken. Da die Korrelationsfunktion symmetrisch um  $t = 0$  sein muß, ist hier bei der Exponentialfunktion ein Betrag eingefügt. Zur Bestimmung von  $\omega_0$  bietet es sich an, die Funktion im Frequenzraum zu betrachten. Also bestimmt man zunächst die Fouriertransformation  $F(\omega)$  aus  $f(t)$ . D.h.

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \cdot e^{-i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\delta|t|} \cdot \cos(\omega_0 t) \cdot e^{-i\omega t} dt. \quad (3.29)$$

Da  $f(t) = f(-t)$ , kann man das Integral in zwei Integrale der Form  $\int_0^{\infty}$  überführen. Dabei entsteht

$$F(\omega) = \int_0^{\infty} (f(t) \cdot e^{-i\omega t})^* dt + \int_0^{\infty} f(t) \cdot e^{-i\omega t} dt, \quad (3.30)$$

was man in

$$F(\omega) = 2\text{Re} \int_0^{\infty} f(t) \cdot e^{-i\omega t} dt \quad (3.31)$$

umformen kann.

Spaltet man nun den  $\cos(\omega_0 t)$  in zwei komplexe Exponentialfunktionen auf, ergibt sich:

$$F(\omega) = 2\text{Re} \left[ \int_0^{\infty} e^{-\delta t} e^{i\omega_0 t} \cdot e^{-i\omega t} dt + \int_0^{\infty} e^{-\delta t} e^{-i\omega_0 t} \cdot e^{-i\omega t} dt \right]. \quad (3.32)$$

Nach Ausführen der Integration bleibt:

$$F(\omega) = 2\text{Re} \left[ \frac{1}{\delta + i(\omega - \omega_0)} + \frac{1}{\delta + i(\omega + \omega_0)} \right]. \quad (3.33)$$

Erweitert man die Brüche auf rationale Nenner bleibt als Endergebnis:

$$F(\omega) = \left[ \frac{\delta}{\delta^2 + (\omega - \omega_0)^2} + \frac{\delta}{\delta^2 + (\omega + \omega_0)^2} \right]. \quad (3.34)$$

Das ist eine Überlagerung von zwei Lorentzkurven (auch als Breit-Wiegner-Verteilung oder Cauchy-Verteilung bekannt) die um  $\omega_0$  und  $-\omega_0$  vom Ursprung verschoben sind. Eine beliebige (additive) Kombination der Grundschrwingungen läßt sich daher als Superposition von entsprechend vielen Lorentzkurven darstellen. Im weiteren wird daher als Auswertung der dynamischen Korrelationsfunktionen eine Anpassung mit Lorentzkurven durchgeführt.

# Kapitel 4

## Ergebnisse

### 4.1 Vorbetrachtungen zu den Simulationen

Im weiteren werden die Systeme in Anbetracht der verschiedenen Parameter durch eine festgelegte Abkürzung charakterisiert. Die Zusammenstellung der Bezeichnung wird wie folgt gebildet:

- $(N)\mathfrak{D}$  - Bezeichnung der Dimension des Systems
- $(N)\mathfrak{T}$  - Anzahl der Teilchen im System
- $(N)\mathfrak{A}(N)\mathfrak{B}$  - wenn nötig Angabe der genauen Anzahl pro Teilchensorte
- $\mathfrak{R}(N)$  - Teilchendichte je Potentialminimum / Fläche / Volumen
- $\mathfrak{T}(N)$  - Temperatur im System
- $\mathfrak{E}(N)\mathfrak{H}(N)$  - wenn nötig Angabe der Zehnerpotenz der Zeitschrittweite und Orthogonalisierungsschritte.
- $(N)$  ist hier der Platzhalter für den Zahlenwert des zugehörigen Systemparameters
- $\mathfrak{M}(N)$  Masse der zweiten Teilchensorte (eine Teilchensorte besitzt immer Masse 1)

Zum Beispiel ist ein System mit der Bezeichnung  $1\mathfrak{D}100\mathfrak{T}50\mathfrak{A}50\mathfrak{B}\mathfrak{R}1\mathfrak{T}0.4\mathfrak{E} - 3\mathfrak{H}3$  mit folgenden Parametern charakterisiert. Es handelt sich um ein eindimensionales Lennard-Jones-System

mit 100 Teilchen, wobei 50 Teilchen jeweils der Sorte A und B angehören. Die Teilchendichte  $\rho$  ist genau 1 Teilchen je Potentialminimumsabstand (da im 1D-Fall  $\sigma=1$  ist, ist dies  $2^{1/6}$ ) und die Temperatur ist in systemeigenen Einheiten 0.4. Die Zeitkonstanten im System sind einmal  $\delta t = 10^{-3}$  (die Zeitschrittweite der Simulation) und  $h = 1000$  die Anzahl von Zeitschritten pro Orthogonalisierung. Die Angabe der Anzahl der Teilchen der jeweiligen Sorte ist jedoch nur für ungeordnete Systeme oder im zweidimensionalen Fall nötig und wird auch in diesen Abschnitten nur erwähnt, wenn es erforderlich ist. Ebenso werden die Zeitkonstanten nur dann angegeben, wenn sie sich von den im jeweiligen Abschnitt genannten Standardwerten unterscheiden. Damit verkürzt sich die Angabe des obigen Systems auf **1D100IR1T0.4** für eine Simulation mit Standardparametern. Desweiteren ist in Abbildungen in Abhängigkeit der Wellenzahl  $k$  stets die reduzierte Darstellung mit  $k/k_{\min}$  angegeben. Da in der Simulation nur Vielfache von  $k_{\min}$  als Bezugspunkte für die errechneten Größen verwendet wurden, wird so sichergestellt, daß zu jeder natürlichen Zahl in der Darstellung ein berechneter Wert existiert. Die in der Festkörperphysik verbreitete Darstellung über Vielfache von  $\pi/a$  (Vielfache der Brillouinzonengrenze), kann leicht in die hier verwendete Darstellung überführt werden. Um von  $k/k_{\min}$  auf  $k/(\pi/a)$  umzurechnen, muß der Skalenwert mit  $k_{\min}/(\pi/a)$  multipliziert werden. Da  $k_{\min} = 2\pi/L_{\text{Box}}$  ist und  $a$  als mittlerer Teilchenabstand  $L_{\text{Box}}/N$  ist, ergibt sich als Skalierungsfaktor  $2/N$ . Das bedeutet, daß in der  $k/k_{\min}$  Darstellung die Brillouinzone stets bei  $N/2$  liegt. Da die Teilchenzahl  $N$  für die meisten Systeme 100 ist, liegt diese dann bei  $50k/k_{\min}$ . Zu beachten ist, daß für Darstellungen in binären Systemen die betrachtete Teilchenzahl halb so groß ist und die Korrelationen nur für eine der beiden Teilchensorten dargestellt wird (und damit auch die Position der Brillouinzone im Diagramm verschoben ist). Bei fester Teilchenzahl ist die Position der Brillouinzone jedoch im Diagramm stets die gleiche.

## 4.2 1D-LJ-Systeme

Dieser Abschnitt der Arbeit beschäftigt sich mit den Simulationsergebnissen für eindimensionale Lennard-Jones-Systeme. Die Restriktion auf eine Dimension bietet die Möglichkeit, einige Grundeigenschaften der hydrodynamischen Lyapunov-Moden zu untersuchen, um dann im mehrdimensionalen Fall Rückschlüsse über die Herkunft bestimmter Phänomene schließen zu können. Im Gegensatz zu den mehrdimensionalen Systemen sind eindimensionale Systeme konfigurationsstabil, d.h. die Anordnung der Teilchen untereinander ist in der gesamten Simulation fest. Wie bereits im Abschnitt 3.1 dargestellt, wird das Lennard-Jones-System mittels eines Verlet-Algorithmus integriert. Folgende Parameterwerte sind in den eindimensionalen Simulationen konstant:

- $r_c = 2.5\sigma$  der Abstand, ab dem das Potential auf den Wert 0 gesetzt ist
- $\sigma = 1$  Skalierungsfaktor für die Position des Potentialminimums
- $\epsilon = 1$  Skalierungsfaktor für die Potentialenergie der Teilchen
- $t = t' / (m\sigma^2/48\epsilon)^{1/2}$  resultierende Skalierung der internen Zeit.

Die Masse  $m$  der Teilchen wird in den monoatomaren Systemen auf den Wert 1 gesetzt. Im diatomaren (alternierenden) Fall unterscheiden sich die Teilchen nur in ihren Massen, wobei die leichte Teilchensorte (im folgenden Teilchensorte  $A$  genannt) stets  $m_A = 1$  als Masse besitzt. Die Reskalierung der internen Zeit erfolgt stets mit  $m = m_A = 1$ . Die Standardwerte der Simulationsparameter sind  $h = 1000$ ,  $\delta t = 10^{-4}$ ,  $\rho = 1$ .

### 4.2.1 Alternierende Diatomare LJ-Kette

Das System der Lennard-Jones-Flüssigkeit, wie es in ([YR05]) untersucht wurde, wird durch eine alternierende Anordnung zweier Teilchensorten erweitert. Rückblickend auf die Ergebnisse für die monoatomaren Systeme wird erwartet, daß sich die dynamischen Eigenschaften vergleichbar mit binären harmonischen Ketten ändern werden. Zum Vergleich werden an einigen Stellen ebenfalls Ergebnisse für monoatomare Systeme berechnet. Dieser Abschnitt unterteilt sich in drei Teile. Zunächst die Untersuchung des Lyapunov-Spektrums, danach die statischen Korrelationsfunktionen und zum Abschluß die dynamischen Eigenschaften der Systeme.

#### 4.2.1.1 Lyapunov-Spektrum alternierender Ketten

Wie aus [YR05] bekannt, ist das Lyapunov-Spektrum für monoatomare Lennard-Jones-Systeme dichteabhängig. Es stellt sich die Frage, welchen Einfluß das diatomare Setup auf das Spektrum hat. In Abb.4.1 ist das Lyapunov Spektrum für verschiedene Massenverhältnisse für Systeme mit Teilchendichte 1 und Temperatur 0.2 dargestellt.

Es zeigt sich, daß für Massenverhältnisse  $m_B = 1.2 \cdots 2$  die Lyapunov-Exponenten im Betrag größer werden. Für noch größere Massenverhältnisse nimmt der Betrag schließlich wieder ab und ab Systemen mit  $m_B > 8$  ist das gesamte Spektrum kleiner als das Spektrum für die monoatomare Kette. Man kann zudem erkennen, daß sich für größere Massen die Form des Spektrums ändert. Genauer gesagt dominieren für größere Massen wenige der größten Lyapunov-Exponenten das Spektrum. Dies ist ein Hinweis auf die Separierung von Zeitskalen im System.

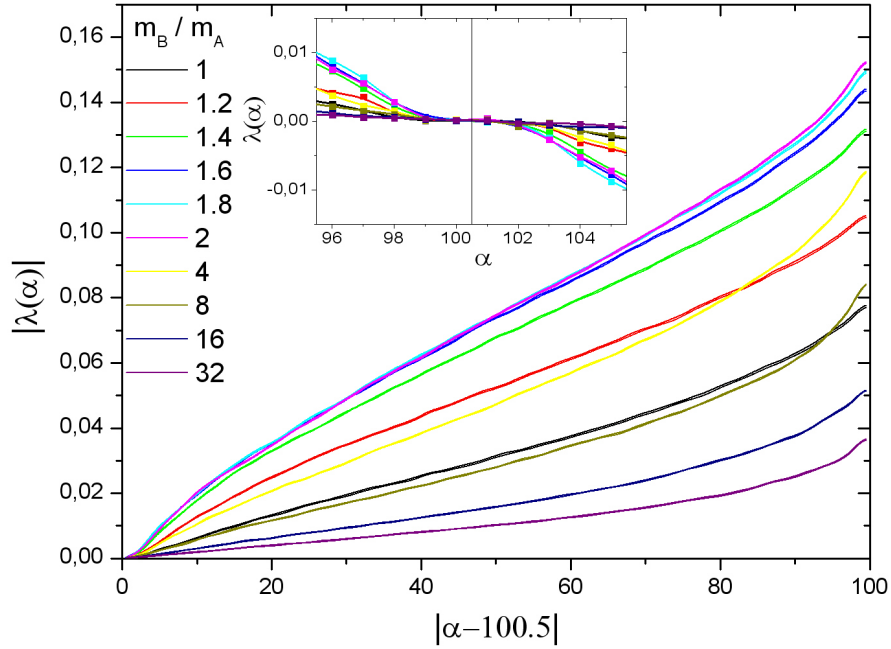


Abbildung 4.1: Lyapunov-Spektrum für Lennard-Jones-Systeme mit  $N = 100$ ,  $\rho = 1$  und  $T = 0.2$  für verschiedene Massen ( $m_B / m_A = 1, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2, 4, 8, 16, 32$ )

In Abb.4.2 sind die Spektren auf das Spektrum für  $m_B = 1$  bezogen dargestellt. Genauer gesagt wurden alle Spektren durch das Spektrum der monoatomaren Kette dividiert und für den größten Exponenten auf 1 normiert.

Es ist deutlich zu erkennen, daß für die Massenverhältnisse  $m_B = 1.2 \dots 2$ , die Lyapunov-Exponenten im Vergleich zum monoatomaren System stets vergrößert sind und dieser Trend in Richtung größerer  $\alpha$  zunimmt. Das bedeutet, daß das Spektrum für diesen Massenbereich konvexer als das Referenzspektrum ist. Für  $m_B = 4$  ist das Spektrum in der Form nahezu identisch mit dem Spektrum für  $m_B = 1$ . Man erkennt, daß die Faktoren über einen weiten  $\alpha$ -Bereich nahezu konstant bei 1 liegen. Alle größeren Massenverhältnisse, liefen hingegen steigende Faktoren in Richtung kleinerer  $\alpha$  (in Richtung größerer Exponenten). Allerdings sind alle Faktoren kleiner als 1 und damit sind diese Spektren konkaver als das Referenzspektrum. Damit läßt sich der oben bereits angesprochene Trend zur Zeitskalenseparierung für große Massen  $m_B$  besser beschreiben. Während für kleine Massen, daß Spektrum dazu tendiert die Exponenten gleichmäßig zu verteilen, sind die Spektren für große Massenverhältnisse in einen langen Anteil



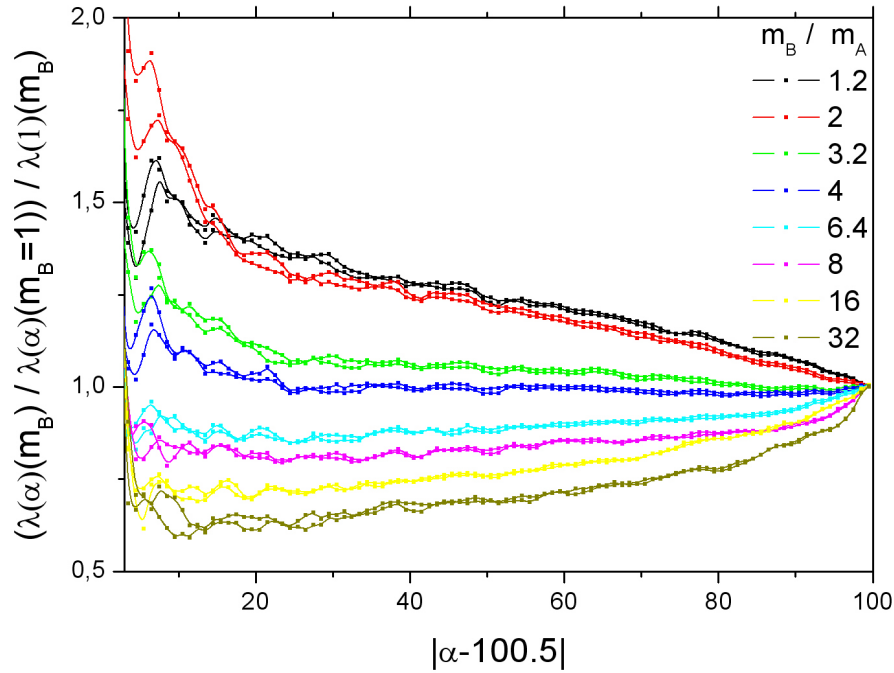


Abbildung 4.2: Lyapunov-Spektren dividiert durch das Spektrum für  $m_B = 1$  und  $\lambda(\alpha = 1)$  auf 1 normiert. ( $100 \leq \alpha \leq 100.2M1 \dots 32$ )

kaum steigender Exponenten und einen kurzen Anteil deutlich größerer Exponenten eingeteilt. Die Änderung der einzelnen Exponenten durch die Massenverhältnisse ist in Abb.4.3 nochmals dargestellt. Der allgemeine Anstieg der Exponenten für Systeme mit kleinem  $m_B$  ist deutlich zuerkennen. Allerdings ist offensichtlich, daß für die größten Exponenten dieser Zuwachs geringer ist. Für große  $m_B$  kehrt sich diese Reihenfolge allerdings wie erwartet um.

Verringert man nun die Dichte des Systems, erwartet man nach [YR05], daß die Lyapunov-Spektren ebenfalls eine Separierung von Zeitskalen andeuten. Für verschiedene Massenverhältnisse ergeben sich die in Abb.4.4 dargestellten Spektren.

Allgemein ähnelt die Form aller Spektren denen für Dichte  $\rho = 1$  für hohe Massenverhältnisse. Ebenfalls zeigt sich wiederum der Trend, für kleine Massenverhältnisse größere Exponenten zu erhalten. Bei genauerer Betrachtung ist allerdings auffällig, daß für die größten Massenverhältnisse das Spektrum für große Exponenten abzuflachen scheint. Am besten läßt sich das in einer Darstellung analog Abb.4.3 zeigen. Abbildung 4.5 ist auf gleiche Weise erstellt und

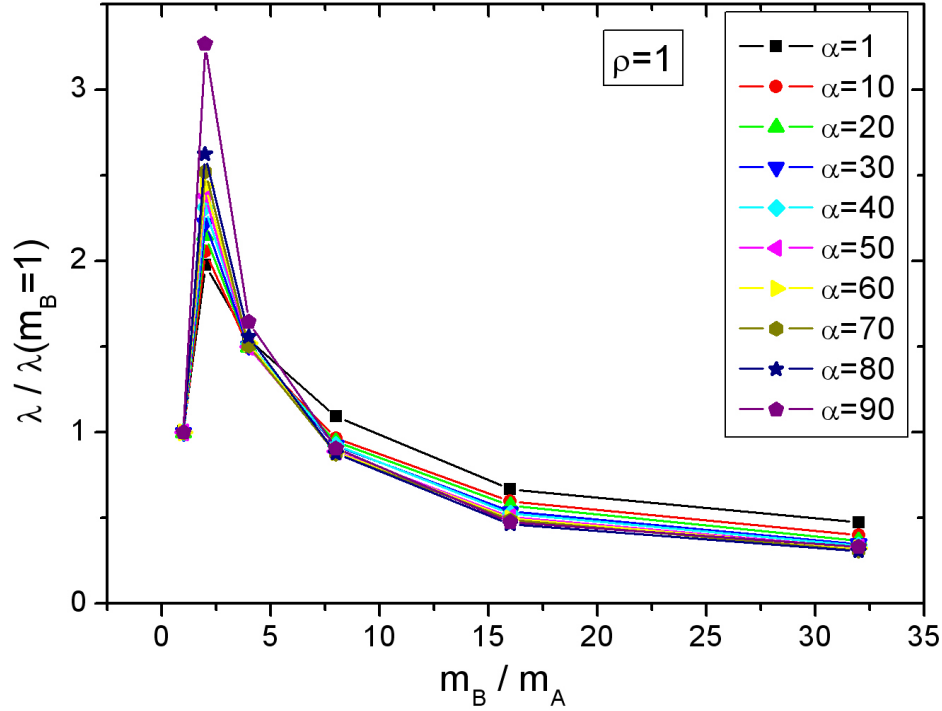


Abbildung 4.3: Lyapunov-Exponenten für verschiedene Massen  $m_B$ ,  $\lambda(\alpha)$  normiert auf 1 für  $m_B = 1$ . (1D100IR10.2M1...32)

liefert erstaunliche Unterschiede.

Während für die hohe Dichte alle Exponenten einheitliche Abhängigkeiten zeigen, ist für das System mit Dichte 0.2 erkennbar, daß für kleine Massenverhältnisse  $m_B < 8$  die Exponenten zu kleinen  $\alpha$  erhöht und die Exponenten zu großen  $\alpha$  verringert werden. Das bedeutet, daß in diesem Bereich die Separation der Zeitskalen im System verstärkt bzw. unterstützt wird. Für  $m_B = 8$  ergibt sich wiederum ein Übergangspunkt, bei dem weitestgehend die Form des Spektrums für  $m_B = 1$  erreicht wird. Noch größere Massen  $m_B$  haben zur Folge, daß die größten Exponenten stärker verringert werden als die kleineren Exponenten. Im Kontext der Zeitskalen wird die Aufteilung also abgeschwächt.

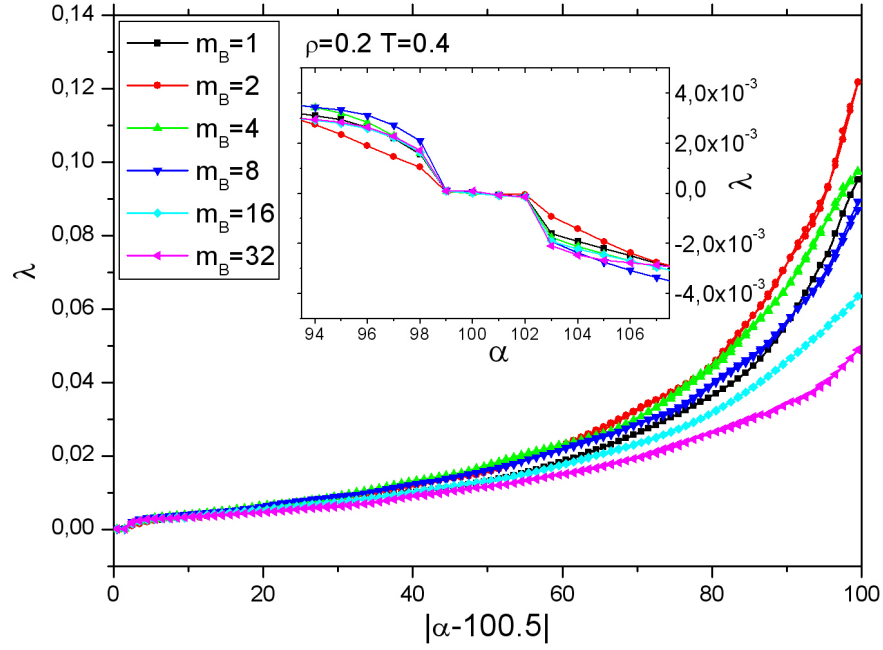


Abbildung 4.4: Lyapunov-Spektren für verschiedene Massen  $m_B$ , mit  $N = 100$ ,  $\rho = 0.2$  und  $T = 0.2$  ( $100 \leq \alpha \leq 106$ )

#### 4.2.1.2 Statische Korrelationsfunktionen der binären Systeme

Die statischen Korrelationsfunktionen werden wiederum wie im vorhergehenden Abschnitt basierend auf der Gleichung 3.19 aus Abschnitt 3.3 abgeleitet. Im Gegensatz zur monoatomaren Kette werden zu der "normalen" Funktion  $S^{\alpha\beta}(\mathbf{k}, \lambda)$  noch die Korrelationsfunktionen der einzelnen Teilchensorten definiert. Die Formeln ergeben sich zu:

$$S_A^{\alpha\alpha}(\mathbf{k}, \lambda) = \int \langle u_A^\alpha(0, t) u_A^\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle_t e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (4.1)$$

mit

$$u_A^\alpha(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^{N_A} \delta x_{A,j}^\alpha(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{A,j}(t)). \quad (4.2)$$

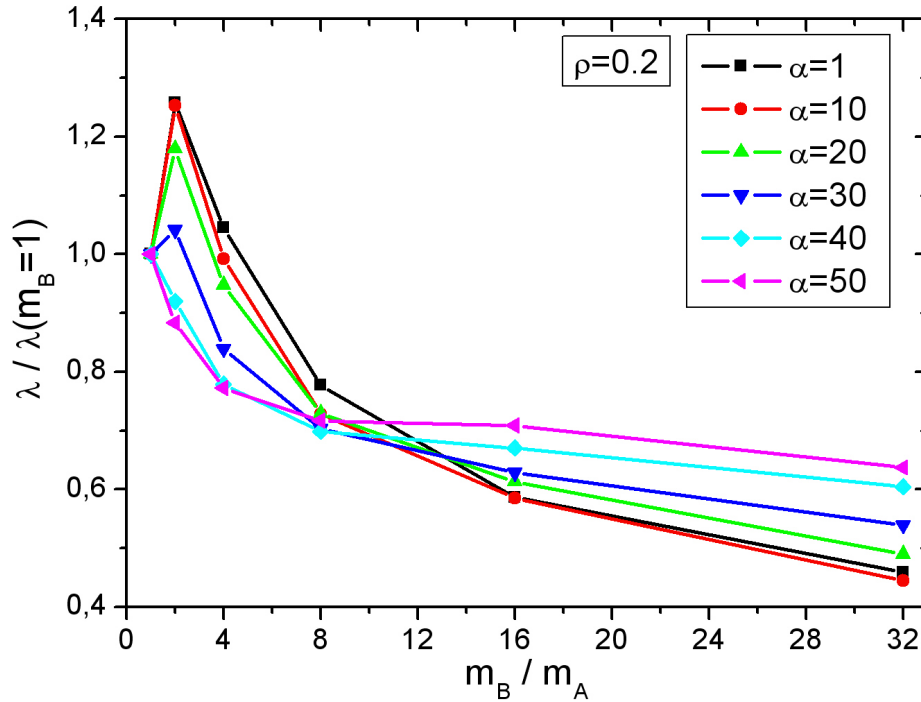


Abbildung 4.5: Lyapunov-Exponenten für verschiedene Massen  $m_B$ ,  $\lambda(\alpha)$  normiert auf 1 für  $m_B = 1$ . (1D100IM0.2T0.2M1...32)

Der Unterschied zur normalen statischen Korrelationsfunktion ist die in  $u_A^\alpha(r, t)$  nur über eine Teilchensorte ausgeführte Summe. Natürlich ist  $S_B^{\alpha\alpha}(k, \lambda)$  analog definiert, nur hier wird die Summe über die Teilchen der Sorte B ausgeführt. Damit sind nun drei statische Korrelationsfunktionen  $S_A, S_B, S_{AB}$  definiert. Die zugehörigen statischen Strukturfaktoren werden mit  $S_A^D, S_B^D, S_{AB}^D$  bezeichnet. Es bietet sich an, zunächst an einem Beispiel diese drei Größen zu vergleichen. In Abbildung 4.6 ist die statische Korrelationsfunktion  $S_{AB}$  für ein System der Dichte 1 und Temperatur 0.4 dargestellt (1D100IM1T0.4M4).

Die statische Korrelationsfunktion zeigt das schon aus dem monoatomaren Fall bekannte Verhalten. Bestimmt man für jedes  $\lambda$  den Wert  $k$ , bei dem  $S_{AB}(\lambda, k)$  ein Maximum besitzt (weiterhin als  $k_{\max}$  bezeichnet), so ergibt sich eine Funktion  $k_{\max}(\lambda)$ . Die Inverse  $\lambda(k_{\max})$  zeigt im Bereich kleiner  $k_{\max}$  einen polynomiellen Zusammenhang zwischen  $\lambda(k_{\max})$  und  $k_{\max}$ . Im weiteren wird dieses Verhalten als  $\lambda(k_{\max}) \sim k_{\max}^\gamma$  bezeichnet. Dies läßt sich besonders gut in

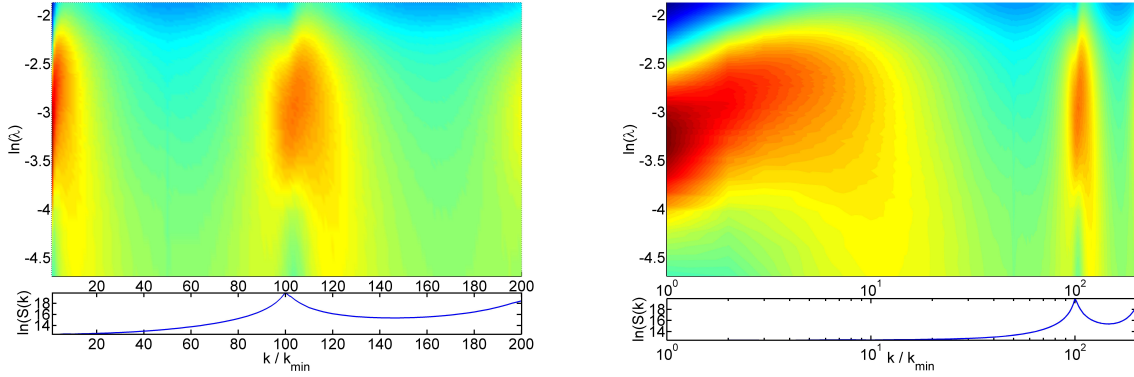


Abbildung 4.6: Statische Korrelationsfunktion  $S_{AB}$  (oben), statischer Strukturfaktor  $S_{AB}^D$  (unten), für ein System mit  $m_B = 4$ ,  $\rho = 1$ ,  $T = 0.4$ . (linear links, logarithmisch rechts) ( $1D100IR1T0.4M4$ )

der logarithmischer Darstellung erkennen, in der dieser Zusammenhang eine lineare Funktion bildet. Ob deren Anstieg 1 (bzw. der Exponent der polynomiellen Funktion  $\gamma = 1$ ) ist wird im folgenden noch untersucht werden. Die Brillouinzonengrenze ist ebenfalls deutlich erkennbar, und fällt mit den Maxima des Strukturfaktors zusammen. Zudem sind die ansteigenden Äste in  $S_{AB}$ , also die Teile der Funktion, die in positiver Richtung von der Brillouinzone ausgehen, stets von höherer Intensität als die zugehörigen absteigenden Äste. Dies rührt vermutlich von der Anharmonizität des Potentials her. Vergleicht man nun die Abbildung 4.6 mit den zugehörigen Korrelationsfunktionen der einzelnen Teilchensorten (Abbildung 4.7) ergibt sich folgendes Bild.

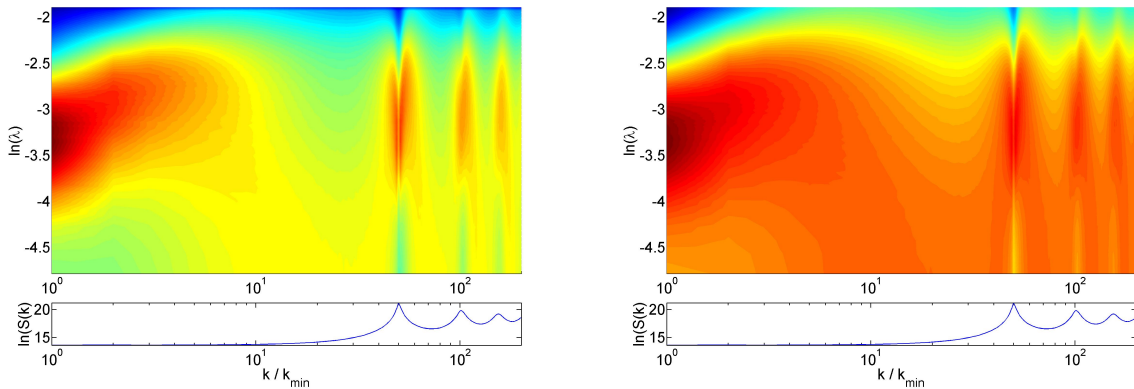


Abbildung 4.7: Statische Korrelationsfunktion  $S_A$  (links),  $S_B$  (rechts), mit zugehörigem  $S^D$  (unten), für ein System mit  $m_B = 4$ ,  $\rho = 1$ ,  $T = 0.4$ . ( $1D100IR1T0.4M4$ )

Auf den ersten Blick fällt die größere Anzahl an Brillouinzone in der Abbildung auf. Dies ist die Folge der speziellen Darstellung. Durch die Abtragung über  $k/k_{\min}$  mit  $k_{\min} = 2\pi/L_{\text{box}}$  ist eine feste Schrittweite für alle Systeme einer Dichte bzw. gleicher Systemgröße festgelegt. Die Brillouinzone hingegen, die durch den mittleren Teilchenabstand bestimmt wird, liegt je nach Dichte im System an anderer Position. Die auf einzelne Teilchensorten bezogenen Korrelationsfunktionen "täuschen" eine halb so große Dichte an Teilchen im System vor. Genauer gesagt ist der mittlere Teilchenabstand für Teilchen gleicher Sorte in einem alternierenden System natürlich der doppelte Teilchenabstand im System. Damit verschiebt sich die Brillouinzone in der  $k$ -Raum Darstellung zum halben Wert. Daher entstehen in den Abbildungen von  $S_A$  und  $S_B$  die zusätzlichen Wiederholungen. In beiden Korrelationsfunktionen ist wiederum das angesprochene Verhalten für kleine  $k$  sichtbar. Jedoch verstärken  $S_A$  und  $S_B$  verschiedene Abschnitte. Insbesondere  $S_B$  zeigt eine deutliche Hervorhebung der Bereiche für kleine Lyapunov-Exponenten, während  $S_A$  für das Massenverhältnis 4 nur marginal den Bereich hoher Exponenten verstärkt. Für größere Massenverhältnisse ist dieser Effekt deutlicher zu erkennen.

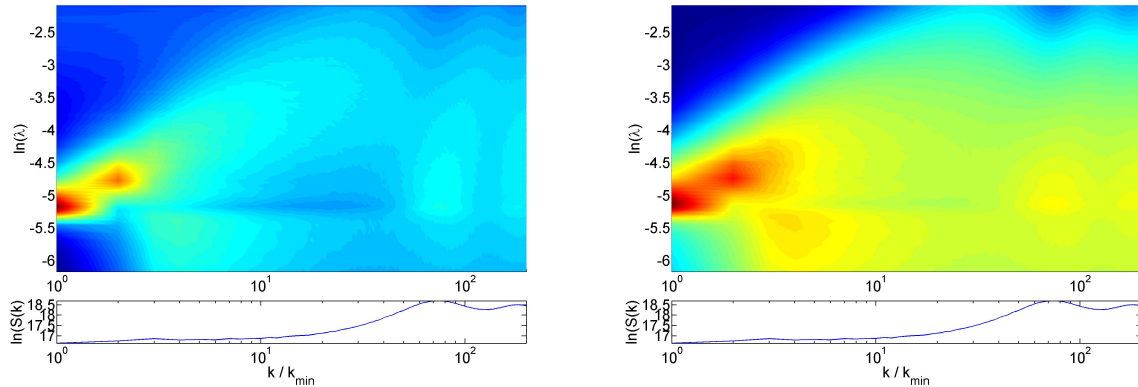


Abbildung 4.8: Statische Korrelationsfunktion  $S_A$  (links),  $S_B$  (rechts), mit zugehörigem  $S^D$  (unten), für ein System mit  $m_B = 4$ ,  $\rho = 0.5$ ,  $T = 0.4$ . (1D100T0.5T0.4M4)

In Abbildung 4.8 ist die Dichte im System halbiert. Dadurch sind die Teilchen nicht mehr so stark lokalisiert. Im Strukturfaktor ist dies deutlich zu erkennen. Die Verteilung im System ist nun deutlich breiter. Zu beachten ist zudem, daß sich der mittlere Teilchenabstand nicht exakt verdoppelt hat. In der gewählten Darstellung müßte die Brillouinzone bzw. das Maximum in  $S_D$  an genau der gleichen Stelle für alle Dichten auftreten. In diesem Falle wäre das für  $S_D$  bei ca.  $50k_{\min}$ . Jedoch tritt das Maximum erst bei etwa  $75k_{\min}$  auf. Das bedeutet, daß der mittlere Abstand zwischen den Teilchen etwas kleiner als durch die Systemgröße vorgegeben ist. Genauer gesagt hat sich der Abstand um etwa  $30 \dots 40\%$  im Vergleich zum System mit

Dichte 1 erhöht. Da sich für diese Dichte die Teilchen noch relativ oft begegnen, ist es durchaus nicht verwunderlich, wenn sich kleinere Cluster von Teilchen für einen längeren Zeitraum finden und somit als "Paket" im System vorkommen. Die Mittelung über all diese Einheiten liefert dann einen derartigen Verlauf. Für kleine  $k$  ist wiederum  $\lambda(k_{\max}) \sim k_{\max}^\gamma$  für  $S_A$  und  $S_B$  zu beobachten.

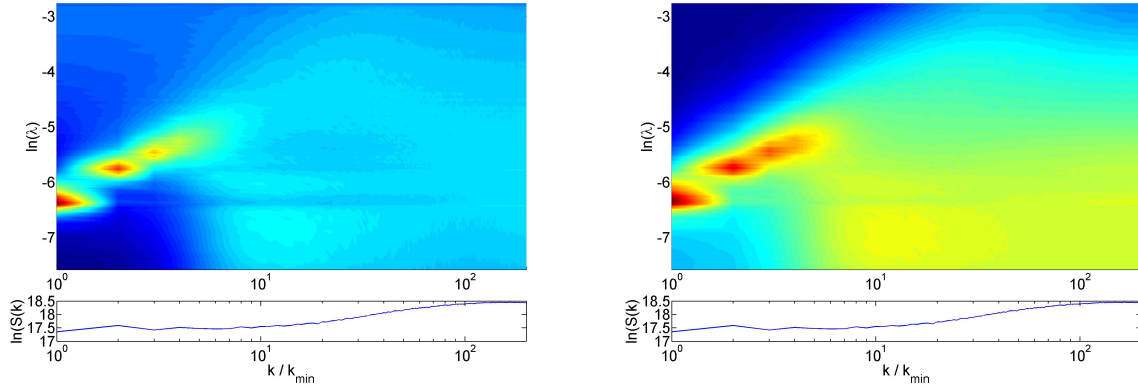


Abbildung 4.9: Statische Korrelationsfunktion  $S_A$  (links),  $S_B$  (rechts), mit zugehörigem  $S^D$  (unten), für ein System mit  $m_B = 4$ ,  $\rho = 0.2$ ,  $T = 0.4$ . ( $1D100T0.2T0.4M4$ )

Für noch geringeren Dichten (Abbildungen 4.9 und 4.10), verschwindet die Brillouinzone mehr im Hintergrund, was an der wiederum erhöhten Verteilung der Teilchen im System liegt. Bei  $\rho = 0.1$  ist das Maximum in  $S^D$  kaum noch erkennbar, und die Korrelationsfunktion geht für größere  $k$  in ein Kontinuum über. Der mittlere Teilchenabstand ist allerdings auch hier geringer als für eine gleichmäßige Verteilung der Teilchen im System. Dadurch wird der Bereich in dem  $\lambda(k_{\max}) \sim k_{\max}^\gamma$  gilt im Diagramm immer länger. Erhöht man die Temperatur im System, kann man die Cluster im System aufbrechen und eine Gleichverteilung "erzwingen".

In [YR05] wird der Zusammenhang von  $\lambda(k_{\max}) \sim k_{\max}^\gamma$  als eine universelle Größe aller Systeme geringer Dichte beschrieben. Das bedeutet, daß die hydrodynamischen Lyapunov-Moden in diesen Systemen die gleiche Dispersion  $\lambda \sim k$  aufweisen. Für Systeme großer Dichte gibt es allerdings Abweichungen von dieser Universalität. Für Abbildung 4.11 wurden aus den statischen Korrelationsfunktionen (der vier oben gezeigten Systeme) für jeden Lyapunov-Exponent der  $k$ -Wert ermittelt, für den die Korrelationsfunktion ihr Maximum annimmt. Die  $k$ -Werte wurden auf die Werte für das System mit  $\rho = 0.1$  umgerechnet, so daß alle Systeme die gleiche Achse teilen.

Es zeigt sich, daß für die Systeme geringer Dichte ( $\rho = 0.1$   $\rho = 0.2$ )  $\lambda(k_{\max})$  für kleine  $k$  iden-



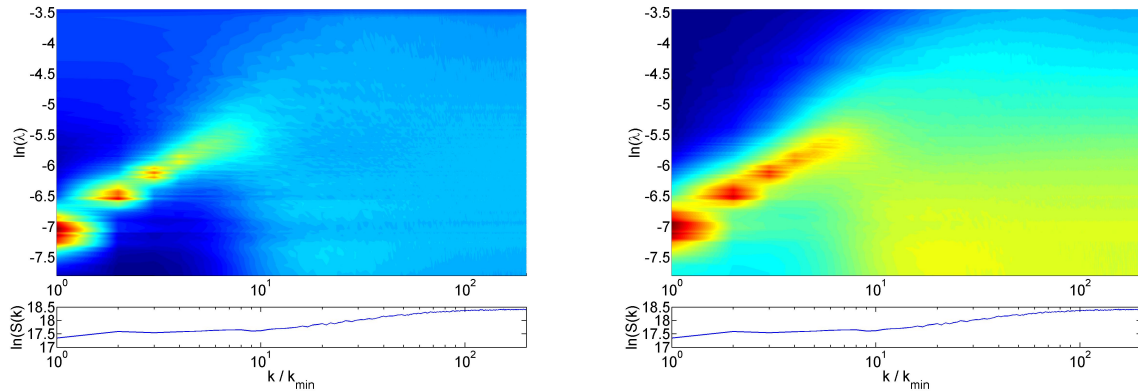


Abbildung 4.10: Statische Korrelationsfunktion  $S_A$  (links),  $S_B$  (rechts), mit zugehörigem  $S^D$  (unten), für ein System mit  $m_B = 4$ ,  $\rho = 0.1$ ,  $T = 0.4$ . ( $100 \times 10.1 \times 0.4 \times 4$ )

tisch ist. Der Anstieg in diesem Bereich liegt nahe bei 1 und läßt den Schluß zu, daß hier eine lineare Dispersion zwischen  $\lambda$  und  $k$  vorliegt. Weiterhin wird dieser Zusammenhang daher als linearer Anstieg / lineare Funktion bezeichnet. Systeme höherer Dichten weisen eine Abweichung von dieser Dispersion auf. Der Anstieg dieser Funktionen ist aber weiterhin ungefähr 1. Man erkennt jedoch, daß die endliche Kettenlänge für diese Systeme den Bereich, in dem  $k$  als klein angenommen werden kann stark verkleinert und somit viele  $\lambda$  das gleiche  $k_{\max}$  liefern. Allgemein läßt sich durch Vergrößern der Teilchenzahl eine Verfeinerung dieses Bereiches für alle Systeme erreichen. Aus diesen Ergebnissen läßt sich schließen, daß das Hinzufügen der binären Ordnung die für monoatomare Systeme festgestellte Dispersion erhält. Ob dies für alle Massenverhältnisse gleichermaßen gilt, wurde durch Simulationen verschiedener Systeme mit Dichte  $\rho = 0.2$  untersucht. Von Massenverhältnis 1 bis 32 wurden die statischen Korrelationsfunktionen bestimmt. In Abbildung 4.12 ist wiederum  $\lambda(k_{\max})$  dargestellt. Die eingefügten farbigen Geraden stellen hier die lineare Dispersion der jeweiligen Realisierung dar.

Wie erwartet stellt sich für alle Massenverhältnisse eine lineare Dispersion für kleine  $k$  ein. Jedoch sind diese zueinander parallel verschoben. Eine universelle Reskalierung auf eine Referenzkurve ist allerdings möglich. Ausgehend von der Phononentheorie aus der Festkörperphysik, wie sie zum Beispiel in [K05] beschrieben ist, kann man sich die Skalierungsfaktoren beschaffen. Da die Lyapunov-Exponenten charakteristische Zeitskalen innerhalb des Systems charakterisieren, werden die Faktoren so gewählt, wie es in der Phononentheorie für Frequenzen in der Dispersionsrelation für binäre alternierende harmonische Ketten üblich ist. Es gilt für kleine  $k$  im akustischen Zweig jener Dispersion, daß die Frequenz proportional zu  $1/\sqrt{m_B + m_A}$  ist. Multipliziert man also diesen Bereich mit  $\sqrt{m_A + m_B}$  so erhält man für alle alternieren-



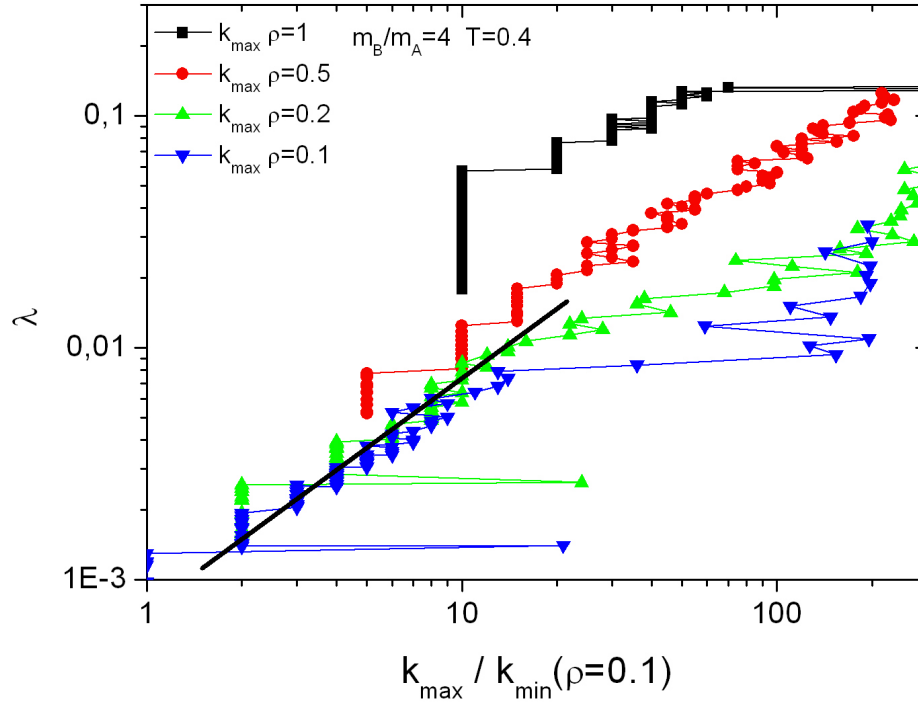


Abbildung 4.11:  $\lambda(k_{\max})$  für Systeme mit  $m_B = 4$  und Dichten zwischen  $\rho = 0.1 \dots 1$  bei  $T = 0.4$ . Die schwarze Linie repräsentiert Anstieg 1. (1D100T0.1...1T0.4M4)

de Ketten eine Referenzkurve auf der alle Dispersionen liegen. Erstaunlicherweise funktioniert dieser Ansatz auch mit der hier untersuchten anharmonischen Lennard-Jones-Kette. In Abbildung 4.13 ist diese Skalierung durchgeführt worden. Es ist leicht ersichtlich, daß im Rahmen der Genauigkeit der Daten alle Systeme auf eine Referenzkurve zusammenfallen. Die Abweichungen resultieren wahrscheinlich zum Großteil aus der endlichen Kettenlänge und aus der Anharmonizität des Lennard-Jones-Potentials.

Diese Skalierung funktioniert prinzipiell für alle Systeme. Für Systemen mit einer Dichte  $\rho > 1$ , wird der mittlere Teilchenabstand geringer als ein Potentialminimumsabstand und die Auswertung für  $\lambda(k_{\max})$  liefert keine befriedigende Ergebnisse mehr. In Abbildung 4.14 sind die Korrelationsfunktionen  $S_A$  für Systeme der Dichte 20/19 bzw. 10/9 dargestellt. Es ist sichtbar, daß in der linearen Darstellung beide Systeme strukturell sehr ähnliche Ergebnisse liefern. Durch den repulsiven Anteil des Lennard-Jones-Potentials sind die mittleren Teilchenabstände direkt

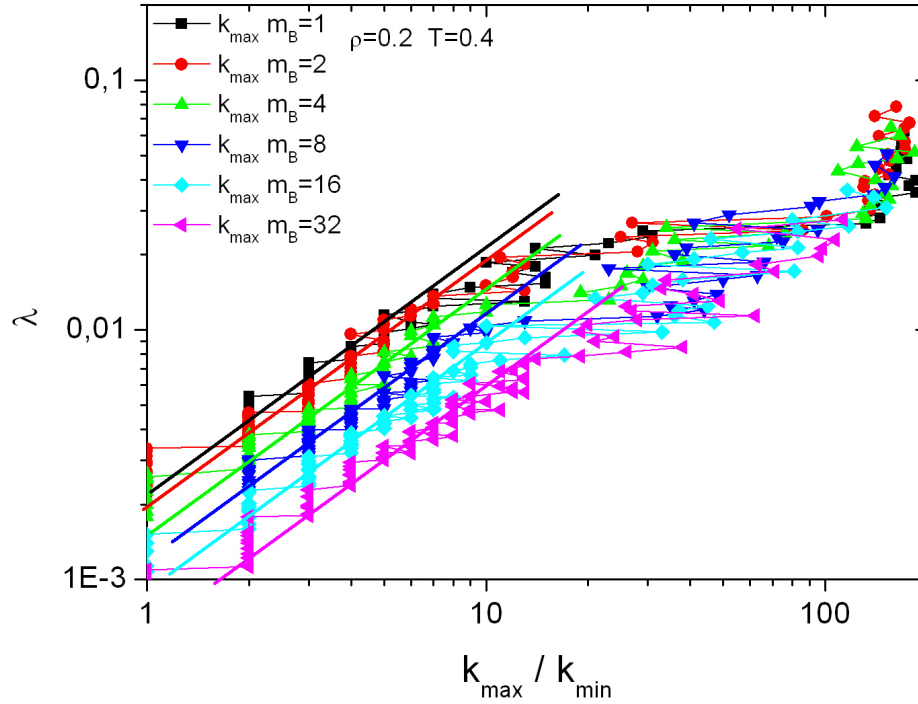


Abbildung 4.12:  $\lambda(k_{\max})$  für Systeme mit  $m_B = 1 \dots 32$  mit Dichte  $\rho = 0.2$  bei  $T = 0.4$ . Die eingefügten Linien repräsentierten Anstieg 1. ( $100 \times 0.2 \times 0.4 \times 1 \dots 32$ )

proportional zur Systemgröße, und dadurch sind die Brillouinzone in der gewählten Darstellung für diese Systeme an den gleichen Stellen im Diagramm. Das ist leicht durch eine kurze Betrachtung der Definition der einzelnen Größen erkennbar:

- Die Brillouinzone ist bei  $k_B = \pi/a$ . ( $a$  - Teilchenabstand)
- Der kleinste  $k$ -Wert  $k_{\min}$  ist  $2\pi/L_{\text{Box}}$ .
- Für komprimierte Systeme ist  $a = L_{\text{Box}}/N$ . ( $N$ - Teilchenanzahl)
- Damit ist bei einer Auftragung von  $k/k_{\min}$   $k_B = \pi/(L_{\text{Box}}/N)/(2\pi/L_{\text{Box}}) = N/2$ .
- Für  $S_A$  und  $S_B$  ist  $N = 50$  und für  $S_{AB}$  ist  $N = 100$ .

In der logarithmierten Darstellung erkennt man, daß mit steigender Dichte der Bereich, in dem der lineare Anstieg erwartet wird, dieser langsam verschwindet. Bei Dichte 20/19 ist nur noch

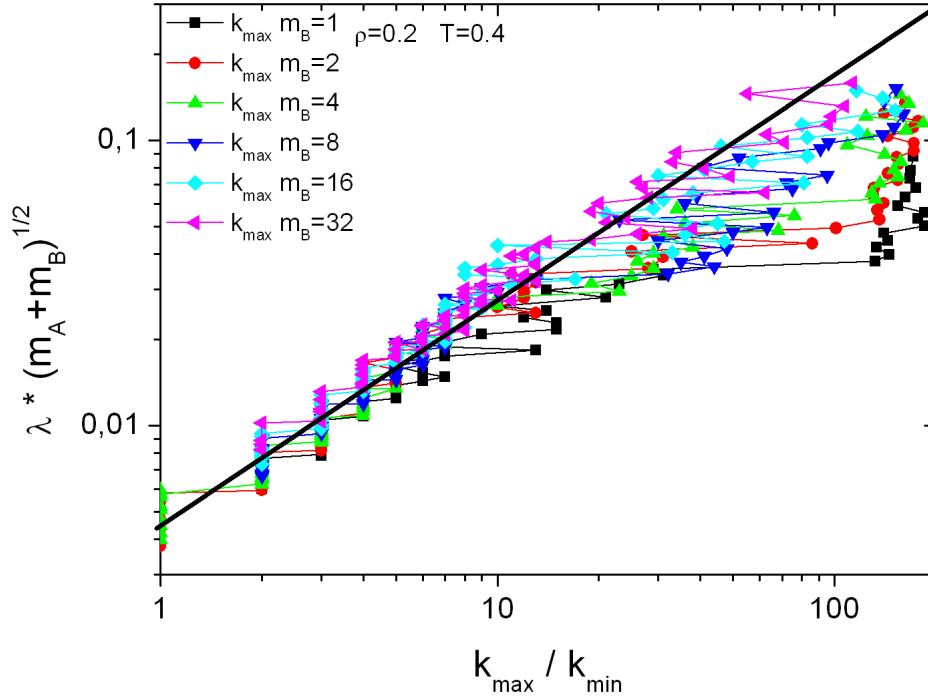


Abbildung 4.13:  $\lambda(k_{\max})$  skaliert mit  $\sqrt{m_A + m_B}$  für Systeme mit  $m_B = 1 \dots 32$  mit Dichte  $\rho = 0.2$  bei  $T = 0.4$ . 1. (1D100I $\mathcal{N}$ 0.2T0.4M1  $\dots$  32)

eine Andeutung sichtbar, und für  $\rho = 10/9$  ist er gänzlich verschwunden. Ketten mit größeren Teilchenzahlen könnten diesen jedoch wieder aufzeigen, da anzunehmen ist, daß nur der lineare Bereich verkürzt wird.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß die Ergebnisse der statischen Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktionen der binären alternierenden Ketten stimmige Erweiterungen zu den monoatomaren Ketten liefern. Nicht nur läßt sich für die verschiedenen dichten Systeme die lineare Dispersion  $\lambda \sim k_{\max}$  zeigen, sondern sie auch für jede untersuchte Massenkongfiguration präsent. Die Dispersion legt den Vergleich mit phononischen Anregungen nahe mit deren Hilfe man eine Reskalierung der Ergebnisse durchführen kann, die auf eine Referenzdispersion führt. Insbesondere die Gültigkeit für verdünnte Systeme legt die Vermutung nahe, daß die hydrodynamischen Lyapunov-Moden eine Fortsetzung der Phononen in solchen Systemen sind. Einen genaueren Einblick liefern hierzu die dynamischen Korrelationsfunktionen. Diese werden im folgenden

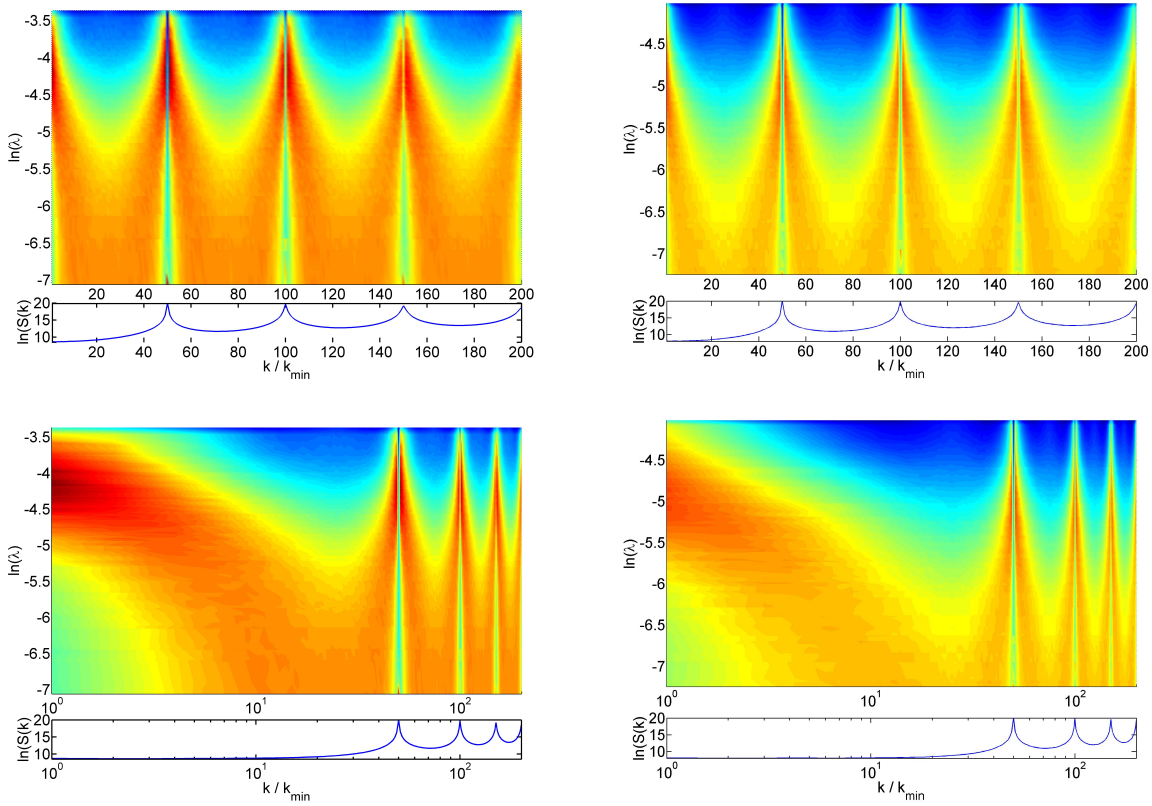


Abbildung 4.14: Statische Korrelationsfunktion  $S_A$  für Systeme mit  $m_B = 4$ ,  $\rho = 20/19$  (links),  $\rho = 10/9$  (rechts) bei  $T = 0.4$ . Lineare Darstellung oben, logarithmierte Darstellung unten. (1D100T1.05/1.1T0.4M4)

Abschnitt zeigen, daß insbesondere für die Systeme mit hohen Dichten, die Ergebnisse mit der Phononentheorie beschreibbar sind. Zusätzlich ist aus der getrennten Betrachtung der Teilchensorten erkenntlich, daß diese in bestimmten Zeitskalen eine dominierende Rolle einnehmen können, sofern das Massenverhältnis groß genug ist.

#### 4.2.1.3 Dynamische Korrelationsfunktionen der binären Systeme

Für die dynamischen Korrelationsfunktionen der binären Systeme gilt wie im statischen Fall wiederum die Aufteilung nach den Teilchensorten (siehe 3.25 in Abschnitt 3.3). Es ergibt sich damit:

$$S_A^{\alpha\alpha}(\mathbf{k}, \omega) = \iint \langle u_A^\alpha(0,0) u_A^\alpha(\mathbf{r}, t) \rangle e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\omega t} d\mathbf{r} dt, \quad (4.3)$$

mit

$$u_A^\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{t}) = \sum_{j=1}^{N_A} \delta x_{A,j}^\alpha(\mathbf{t}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{A,j}(\mathbf{t})), \quad (4.4)$$

als dynamische Korrelationsfunktion der Teilchensorte A. Analog wird die Funktion für die Teilchensorte B gebildet. Der normale dynamische Strukturfaktor läßt sich ebenso in zwei Funktionen trennen. Zunächst betrachten wir die binären Systeme, bei denen die Teilchendichte  $\rho = 1$  ist. Da hier die Ruhelage der Teilchen im Potentialminimum liegt, ist der Vergleich mit harmonischen Ketten am besten verständlich. In den Abbildungen 4.15 ist das Ergebnis der so definierten Korrelationsfunktionen für eine monoatomare Kette dargestellt.

Die beiden oberen Darstellungen sind zum einen der dynamische Strukturfaktor  $S_A^D(\mathbf{k}, \omega)$  (links) und die dynamische Korrelationsfunktion  $S_A^{25}(\mathbf{k}, \omega)$  (rechts). Auffällig ist, daß für  $S^D$  die Dispersionsrelationsäste nicht bis zum Zonenrand durchgängig sind. Durch die Korrelation über jedes zweite Teilchen müßte sich eine gefaltete Dispersionsrelation ergeben. Davon sind nur leichte Ansätze in der Mitte sichtbar. Hingegen zeigt sich bei  $S_A^{25}$  die Dispersionsrelation sehr deutlich. Da beide Teilchensorten hier identisch sind, gibt es auch wie erwartet keine Bandlücke in der Mitte der Dispersion. Es stellt sich heraus, daß die augenscheinliche Ähnlichkeit der Dispersionsrelation mit der von Phononen bekannten Dispersion auch einer genaueren Betrachtung standhält. Dies ist in den unteren Darstellungen in Abbildung 4.15 ersichtlich. Hierfür ist es zunächst notwendig, die Phononendispersionsrelation für binäre harmonische Ketten (siehe [K05]) zu berechnen. Folgt man den üblichen Berechnungen, gilt für die Dispersionsrelation:

$$\omega = \pm \sqrt{\frac{C(M_A + M_B)}{M_A M_B}} \pm \sqrt{\left( \frac{C(M_A + M_B)}{M_A M_B} \right) - \frac{2C^2(1 - \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}))}{M_A M_B}}. \quad (4.5)$$

Die einzigen Systemparameter, die noch nicht vorab genau feststehen, sind zum einen der mittlere Teilchenabstand  $\mathbf{a}$  und zum anderen die "experimentelle" Federkonstante C. In harmonischen Ketten sind diese beiden Größen recht einfach bestimmbar. Zum einen ist  $\mathbf{a} = L/N$ , also einfach die Systemgröße durch die Anzahl der Teilchen, zum anderen ist C durch den Gradienten des Potentials gegeben. In den hier untersuchten Lennard-Jones-Systeme hingegen sind diese Annahmen nur unter bestimmten Bedingungen gültig. Für alle Teilchendichten oberhalb von  $\rho = 1$  ist der mittlere Teilchenabstand ebenfalls als ungefähr  $\mathbf{a} = L/N$  annehmbar. Nur für sehr große

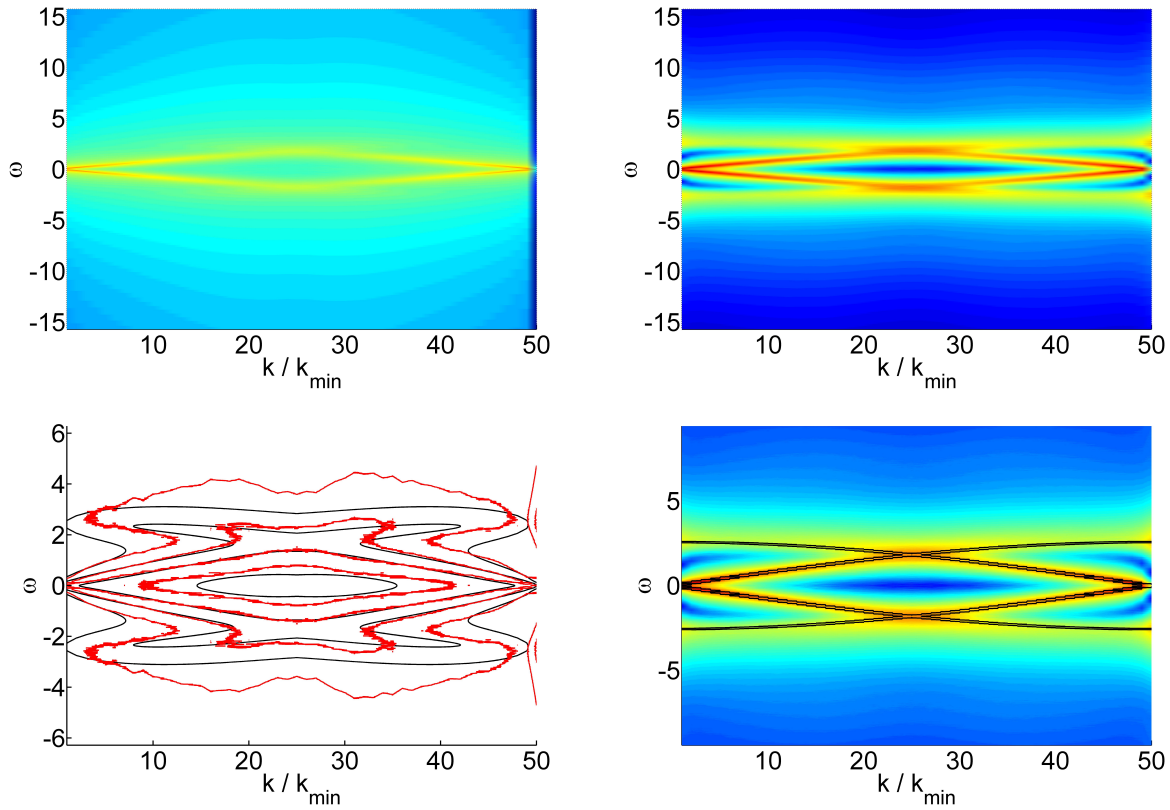


Abbildung 4.15: Dynamischer Strukturfaktor  $S_A^D$  (links oben), Dynamische Korrelationsfunktion  $S_A$  (rechts oben), Schnitt durch  $S_A$  (rot) und eine simulierte Lorentzoberfläche (schwarz) der Phonondispersionsrelation (links unten),  $S_A$  mit überlagertem Resonanzfrequenzverlauf der Phononentheorie (rechts unten), für ein System mit  $m_B = 1$ ,  $\rho = 1$ ,  $T = 0.05$ , ( $1\mathcal{D}100\mathcal{T}\mathcal{M}1\mathcal{T}0.05\mathcal{M}1$ )

Temperaturen können sich hier Abweichungen ergeben. Für geringere Dichten, ist der mittlere Teilchenabstand jedoch stärker temperaturabhängig. Niedrige Temperaturen führen entweder zu einer Kette der Dichte  $\rho = 1$  die nur einen kleinen Teil des Simulationsgebietes ausfüllt, oder zu einer Anzahl kürzerer Ketten, die ihrerseits wiederum Teilchendichte 1 aufweisen. Damit ist in diesen Systemen nur bei Präparation eines vollständig verteilten Systems ein für das gesamte Gebiet gültiger mittlerer Abstand definierbar. Derartige Effekte sind schon im vorherigen Abschnitt kurz angerissen worden. Die "experimentelle" Federkonstante  $C$  ist im Gegensatz zur harmonischen Kette ebenfalls temperaturabhängig. Genauer gesagt ist in einem anharmonischen Potential die Definition einer einzigen Federkonstante nicht im vorhinein einsichtig. Da die Federkonstante den linearen Anstieg der Kraft im harmonischen Fall beschreibt, so ist für

den nichtlinearen Verlauf einer Kraft diese charakteristische Größe nicht definierbar. Es zeigt sich jedoch zumindest im Fall der Lennard-Jones-Systeme, daß eine effektive Federkonstante ermittelt werden kann, die den Verlauf der Maxima in den Korrelationsfunktionen beschreibt. Für das in Abbildung 4.15 dargestellte System verbleibt nach den obigen Annahmen nur noch die Federkonstante als variabler Parameter in Gleichung 4.5. Die rechte untere Darstellung zeigt eine Überlagerung der dynamischen Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktion mit einem Fit nach Gleichung 4.5. Es zeigt sich deutlich, daß in diesem Fall eine gute Übereinstimmung erzielt werden kann. Auf die absolute Größe der Federkonstante wird später in diesem Abschnitt noch näher eingegangen. Zuletzt werfen wir einen Blick auf den linken unteren Teil der Darstellung in Abb.4.15. Hier ist ein Schnitt durch die Fläche von  $S_A$  (in roter Farbe) abgebildet. Als Vergleichsfläche ist eine angepaßte Oberfläche aus Lorentzkurven eingefügt. Wie im Abschnitt 3.3.5 beschrieben, sind die zu erwartenden Korrelationsfunktionen aus Lorentzkurven zusammengesetzt. In die Gleichung 3.34 wird nun die aus Gleichung 4.5 bestimmte Kreisfrequenz eingesetzt. Einzig die Amplitude und die Dämpfung der einzelnen Moden sind hier als Anpassungsparameter möglich. Die so erhaltenen Oberflächen geben den numerisch bestimmten Verlauf recht genau wieder. Damit sind alle Voraussetzungen für die Untersuchung der binären Systeme in Hinblick auf die dynamischen Korrelationsfunktionen bereitgestellt.

In Abbildung 4.16 sind die Ergebnisse für ein alternierendes binäres System mit der gleichen Teilchendichte dargestellt. Die obere Zeile zeigt den dynamischen Strukturfaktor für die Teilchensorten A (links) und B (rechts). Es ist in beiden Darstellungen wiederum eine Dispersionsrelation wie im vorherigen System zu beobachten. Der Strukturfaktor für die leichteren Teilchen (A) betont mehr den Bereich der höheren Frequenzen, der als optischer Zweig bezeichnet wird, während die Korrelation für die schweren Teilchen (B) den sogenannten akustischen Zweig betont und der optische Zweig praktisch nicht sichtbar ist. Der zentral bei  $\omega = 0$  gelegene Peak ist im dynamischen Strukturfaktor für beide Korrelationen sichtbar, jedoch in  $S_B^D$  durchgängig und hat größere Intensität. Allgemein sind die Dispersionszweige höherer Frequenzen im dynamischen Strukturfaktor schwach ausgeprägt. Die mittleren Diagramme der Abbildung zeigen die dynamischen Lyapunov-Vektor Korrelationsfunktionen  $S_A$  (links) /  $S_B$  (rechts). Am auffälligsten sind die im Vergleich zu  $S_A^D$  bzw.  $S_B^D$  dominanteren Dispersionszweige. Insbesondere  $S_A$  zeigt einen starken optischen Zweig. Ebenfalls ist wie für den dynamischen Strukturfaktor der akustische Zweig für  $k$  um die Brillouinzonengrenze abgeschwächt. Die Korrelationsfunktion  $S_B$  betont wie auch für  $S_B^D$  den akustischen Zweig. Allerdings ist hier der optische Zweig ebenfalls sichtbar, wenn auch mit deutlich geringerer Intensität als in  $S_A$ . In  $S_A$  ist zusätzlich noch ein dritter Peak ansatzweise erkennbar, der zwischen dem akustischen und optischen Zweig nahezu unabhängig

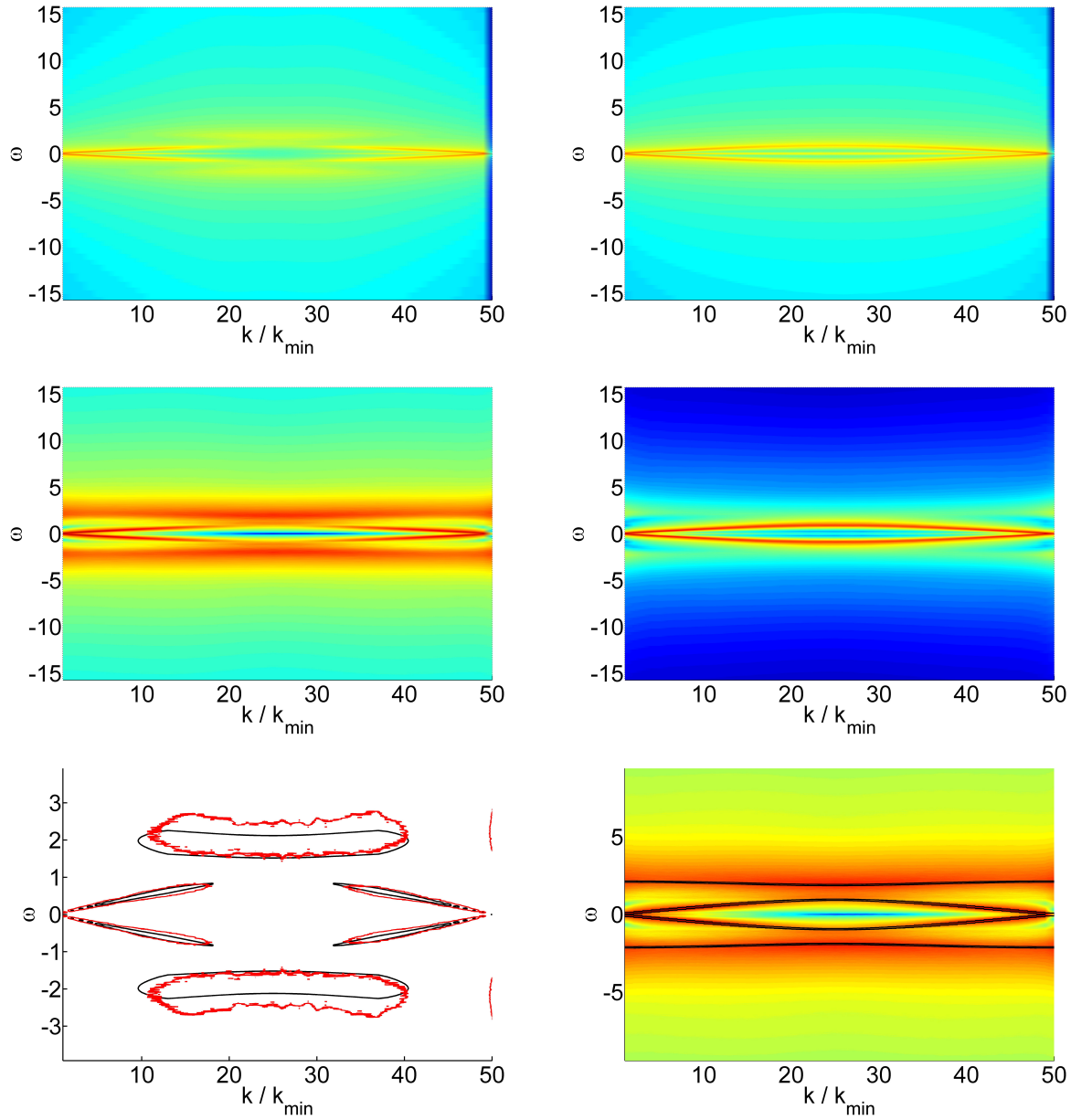


Abbildung 4.16: (Oben) Dynamischer Strukturfaktor  $S_A^D$  (links),  $S_B^D$  (rechts); (Mitte) Dynamische Korrelationsfunktion  $S_A$  (links),  $S_B$  (rechts); (unten) Schnitt durch  $S_A$  (rot) und eine simulierte Lorentzoberfläche (schwarz) der Phononendispersionsrelation (links),  $S_A$  mit überlagertem Resonanzfrequenzverlauf der Phononentheorie (rechts), für ein System mit  $m_B = 4$ ,  $\rho = 1$ ,  $T = 0.1$ , ( $1D_{100}IR_{10.1}M_4$ )



von  $k$  liegt. Allerdings ist die Intensität dieses Peaks (und dessen Breite) so gering, daß er in den Oberflächendarstellungen leicht übersehen werden kann. In den späteren genaueren Auswertungen der Dispersionsrelationen wird auf diesen Peak näher eingegangen. Die untere Zeile zeigt schließlich den Vergleich der dynamischen Korrelationsfunktionen mit den aus der Phononentheorie ermittelten Funktionen. Eine aus Lorentzkurven simulierte Korrelationsfunktion (schwarz) wird im linken Diagramm dargestellt. Dabei wurde die Federkonstante so angepaßt, daß der akustische Zweig bestmöglich angenähert wird. Der zugehörige optische Zweig ist dann mit der so bestimmten Konstante errechnet worden. Die so erhaltene Oberfläche wurde in ihrer Höhe den Daten (rot) angepaßt. Ein Schnitt auf gleicher Höhe beider Oberflächen liefert das endgültige Diagramm. Es ist offensichtlich, daß  $S_A$  von einer derartigen angepaßten Oberfläche sehr gut angenähert wird. Einzig die Frequenzen des optischen Zweiges erscheinen etwas zu gering zu sein. Der Vergleich mit der erwarteten Dispersion wird mit dem rechten Diagramm abgeschlossen. Hier ist dem Oberflächenplot von  $S_A$  nur die Position der Resonanzfrequenz der zugehörigen Lorentzkurven überlagert. Die angesprochene Übereinstimmung ist hier über den gesamten dargestellten  $k$ -Bereich sichtbar.

In den Abbildungen 4.17 und 4.18 wird nun der Bereich noch größerer  $k$  untersucht. Zunächst für eine Kette mit einheitlichen Massen bei einer niedrigen Temperatur ( $T = 0.05$ ). Die oberen Diagramme zeigen den dynamischen Strukturfaktor  $S_A^D$  (links) und die dynamische Lyapunov-Vektor Korrelationsfunktion  $S_A$ . Für  $m_B = 1$  sind  $S_B^D$  und  $S_B$  mit diesen identisch. Sowohl  $S_A^D$  als auch  $S_A$  zeigen eine wiederkehrende Dispersionsrelation. Allerdings ist der jeweils ansteigende Dispersionsast stets von höherer Intensität als der zugehörige abfallende Ast (also z.B:  $k = 1 \dots 25$  im Vergleich zu  $k = 25 \dots 50$ ). Überlagert man nun diese Diagramme mit der Position der Resonanzfrequenzen der Phononendispersion, ergeben sich die Diagramme der unteren Zeile. Wie erwartet passen die Frequenzen sehr gut zu den Ergebnissen der Simulation. Jedoch sind (insbesondere für  $S_A$ ) leichte Abweichungen in der Wiederholung der Dispersion sichtbar. Zudem nimmt die Asymmetrie in den ansteigenden und absteigenden Dispersionsästen für größere  $k$  stetig zu.

Der Einfluß der Temperatur und der binären Anordnung ist in Abbildung 4.18 ersichtlich. Im Vergleich zum vorherigen System ist die Temperatur mit  $T = 0.4$  deutlich größer und die Teilchen besitzen nun mit  $m_A = 1$  und  $m_B = 4$  verschiedene Massen. In der oberen Zeile sind wieder die dynamischen Strukturfaktoren  $S_A^D$  und  $S_B^D$  dargestellt.

Die Dispersionszweige sind durch die höhere Temperatur weniger scharf erkennbar. Zudem sind die Wiederholungen für größere  $k$  schwächer erkennbar. Dies wird durch die stärkere Oszillation der Teilchen um die Ruhelagen hervorgerufen. Wie schon in den vorherigen Diagrammen erkennbar, ist auch hier wieder die Hervorhebung einzelner Dispersionszweige für die Korrela-

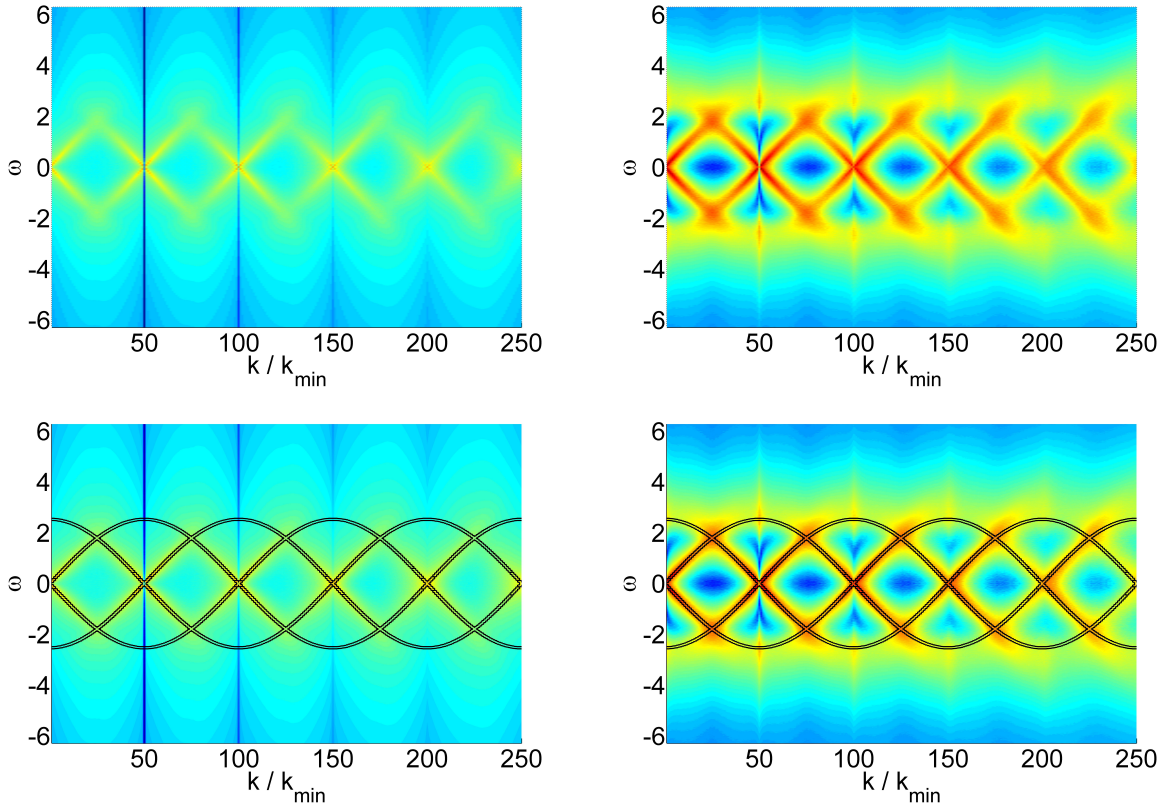


Abbildung 4.17: (Oben) Dynamischer Strukturfaktor  $S_A^D$  (links), Dynamische Korrelationsfunktion  $S_A$  (rechts); (unten)  $S_A^D$  mit überlagertem Resonanzfrequenzverlauf der Phononentheorie (links),  $S_A$  (rechts), für ein System mit  $m_B = 1$ ,  $\rho = 1$ ,  $T = 0.05$ ,  $(1\mathfrak{D}100\mathfrak{T}\mathfrak{N}1\mathfrak{T}0.05\mathfrak{M}1)$

tionen der unterschiedlichen Teilchensorten erkennbar. Hinzugekommen ist jedoch ein deutlich sichtbarer zentraler Peak bei  $\omega = 0$ . Insbesondere die schweren Teilchen liefern diesen mit hoher Intensität. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den in der mittleren Zeile dargestellten dynamischen Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktionen, ist für  $S_A$  kein derartiger Peak sichtbar.  $S_B$  zeigt diesen nur ansatzweise. Wie auch im vorangegangenen System sind die Intensitäten der Dispersionszweige in  $S_A$  und  $S_B$  deutlich erhöht gegenüber denen in  $S_A^D$  und  $S_B^D$ . Insbesondere ist die angesprochene Asymmetrie in den ansteigenden und abfallenden Abschnitten der Dispersion viel ausgeprägter als in dem System niedrigerer Temperatur. Für sehr große  $k$  ist der abfallende Ast in  $S_A$  fast nicht mehr sichtbar. In  $S_B$  bleibt er trotz sinkender Intensität erhalten. Vergleicht man wiederum die dynamischen Korrelationsfunktionen mit der Phononentheorie (untere Diagrammreihe), so ergeben sich einige offensichtliche Unterschiede. Trotz einer sehr guten Übereinstimmung für die erste Brillouinzone weichen die Wiederholungen von der

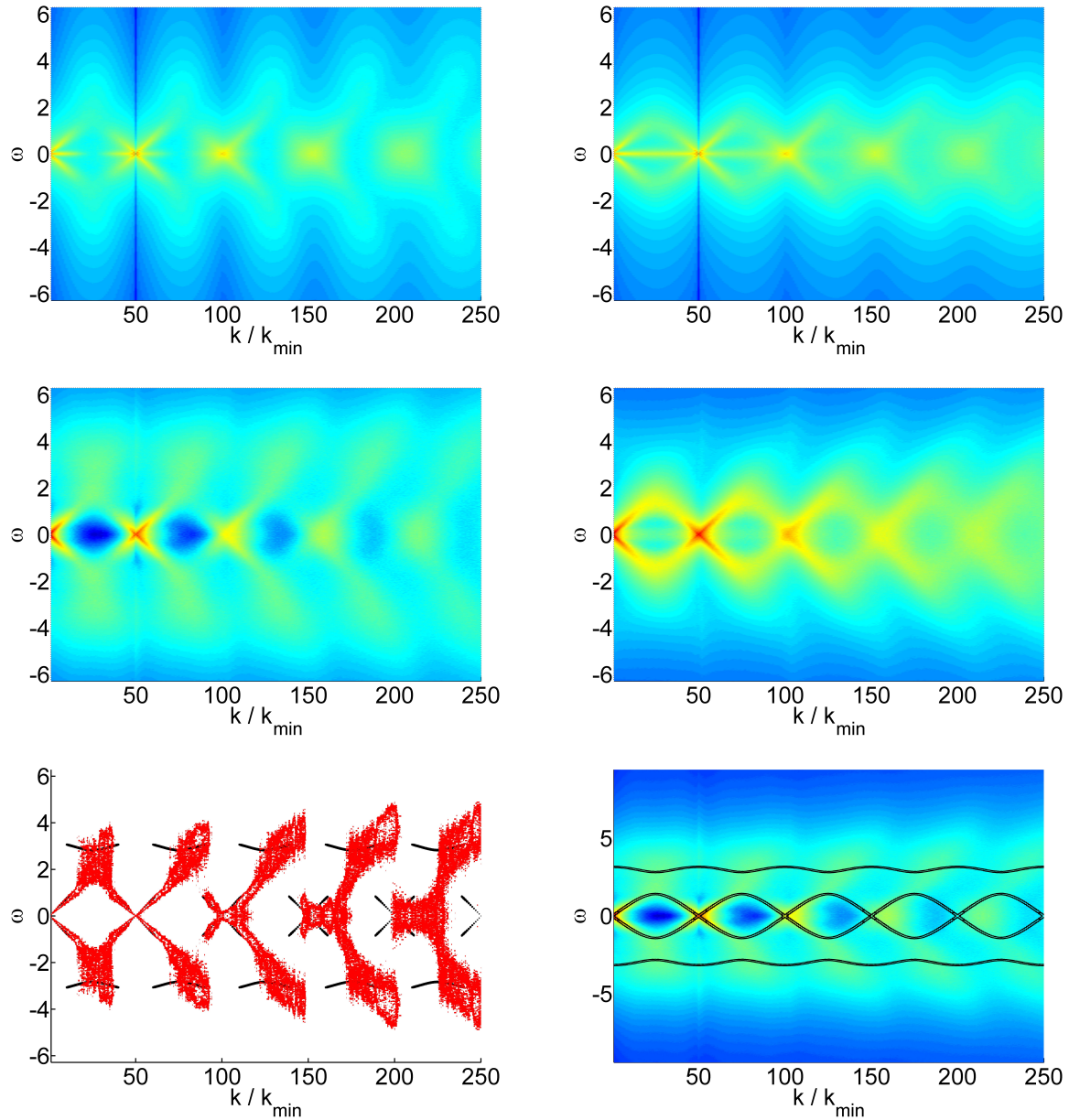


Abbildung 4.18: (Oben) Dynamischer Strukturfaktor  $S_A^D$  (links),  $S_B^D$  (rechts); (Mitte) Dynamische Korrelationsfunktion  $S_A$  (links),  $S_B$  (rechts); (unten) Schnitt durch  $S_A$  (rot) und eine simulierte Lorentzoberfläche (schwarz) der Phononendispersionsrelation (links),  $S_A$  mit überlagertem Resonanzfrequenzverlauf der Phononentheorie (rechts), für ein System mit  $m_B = 4$ ,  $\rho = 1$ ,  $T = 0.4$ , ( $1D_{100}IR_{10.4}M_4$ )

Vorhersage ab. Insbesondere die Größe der Brillouinzone (in  $k$ ) wird für große  $k$  immer größer. Bei  $k = 250k_{\min}$  beträgt die Abweichung im  $k$ -Raum schon eine halbe Periode gegenüber der Vorhersage. Im Oberflächenschnitt ist zudem die Reduktion des abfallenden Dispersionsastes sehr deutlich zu erkennen. Für große  $k$  verschwindet dieser nahezu vollständig. Offenbar wird durch die Erhöhung der Temperatur nicht nur die Dispersionsrelation in  $\omega$  "verwaschener" sondern auch in der räumlichen Komponente verändert. Dies liegt in der Anharmonizität und Asymmetrie des Potentials begründet. Man kann sich leicht vorstellen, daß für höhere Temperaturen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen nicht mehr symmetrisch um die Ruhelage herum verteilt ist. Zudem sind die Rückstellkräfte auf die Teilchen stark von der Position im Potential abhängig. Das trotzdem noch eine effektive Federkonstante vorherrscht, ist in den Diagrammen jedoch sichtbar. Eine genaueren Auswertung mit Fokus auf diese effektive Federkonstante wird im Abschnitt 4.2.2 erfolgen.

In gezeigten Korrelationsfunktionen  $S_A^{\alpha\alpha}$  und  $S_{\alpha\alpha_B}$  war  $\alpha$  stets 95, also ein Exponent nahe der 0-Exponenten. Die Abbildung 4.19 zeigt einmal die Veränderung der Korrelationsfunktionen, wenn  $\alpha$  in Richtung größerer Exponenten verschoben wird. Die obere Zeile zeigt zur Referenz nochmals das Ergebnis für  $\alpha = 95$  des eben besprochene System ( $1D100IR1T0.4M4$ ) mit der zugehörigen Anpassung der Resonanzfrequenzen. Die mittlere Zeile zeigt die Ergebnisse für  $\alpha = 50$  und die untere dann  $\alpha = 1$ . Es ist gut erkennbar, daß für steigende Exponenten die Korrelationsfunktion  $S_A$  im Bereich kleiner  $k$  immer weniger eine klare Dispersionskurve zeigt. Für  $\alpha = 1$  bildet sich gar ein einziger zentraler Peak heraus, dessen Begrenzung in etwa der Position des akustischen Zweiges entspricht. Im Bereich größerer  $k$  nahe der Brillouinzone bildet sich eine gebogene Struktur heraus, die in ihrer Frequenz unterhalb des zu erwartenden optischen Dispersionszweiges liegt. Besonders deutlich ist dies in der überlagerten Darstellung für  $\alpha = 1$  mit der aus  $\alpha = 95$  bestimmten Dispersionsrelation. Der vorher schon erwähnte Peak, der zwischen dem akustischen und optischen Zweig liegt, scheint jedoch selbst für  $\alpha = 1$  beobachtbar zu sein.

Um den Einfluß des anharmonischen Potentials zu vergrößern, kann man neben der Temperatur auch die Dichte der Teilchen im System erhöhen. Dies führt zu einigen interessanten Änderungen in den Korrelationsfunktionen. Betrachten wir zunächst ein System von 100 Teilchen mit einer Dichte von  $10/9$ , also 10 Teilchen auf der Länge von 9 Potentialminimumsabständen bei einer niedrigen Temperatur von  $T = 0.05$  ( $1D100IR10/9T0.05M4$ ). In Abbildung 4.20 sind die Ergebnisse zusammenfassend dargestellt. Wie in den vorherigen Abbildungen ist in der obere Zeile für der dynamischen Strukturfaktor  $S_A^D$  (links) bzw.  $S_B^D$  (rechts) dargestellt. Durch die geringe Temperatur sind die Maxima in den Oberflächen sehr scharf begrenzt. Der Struk-

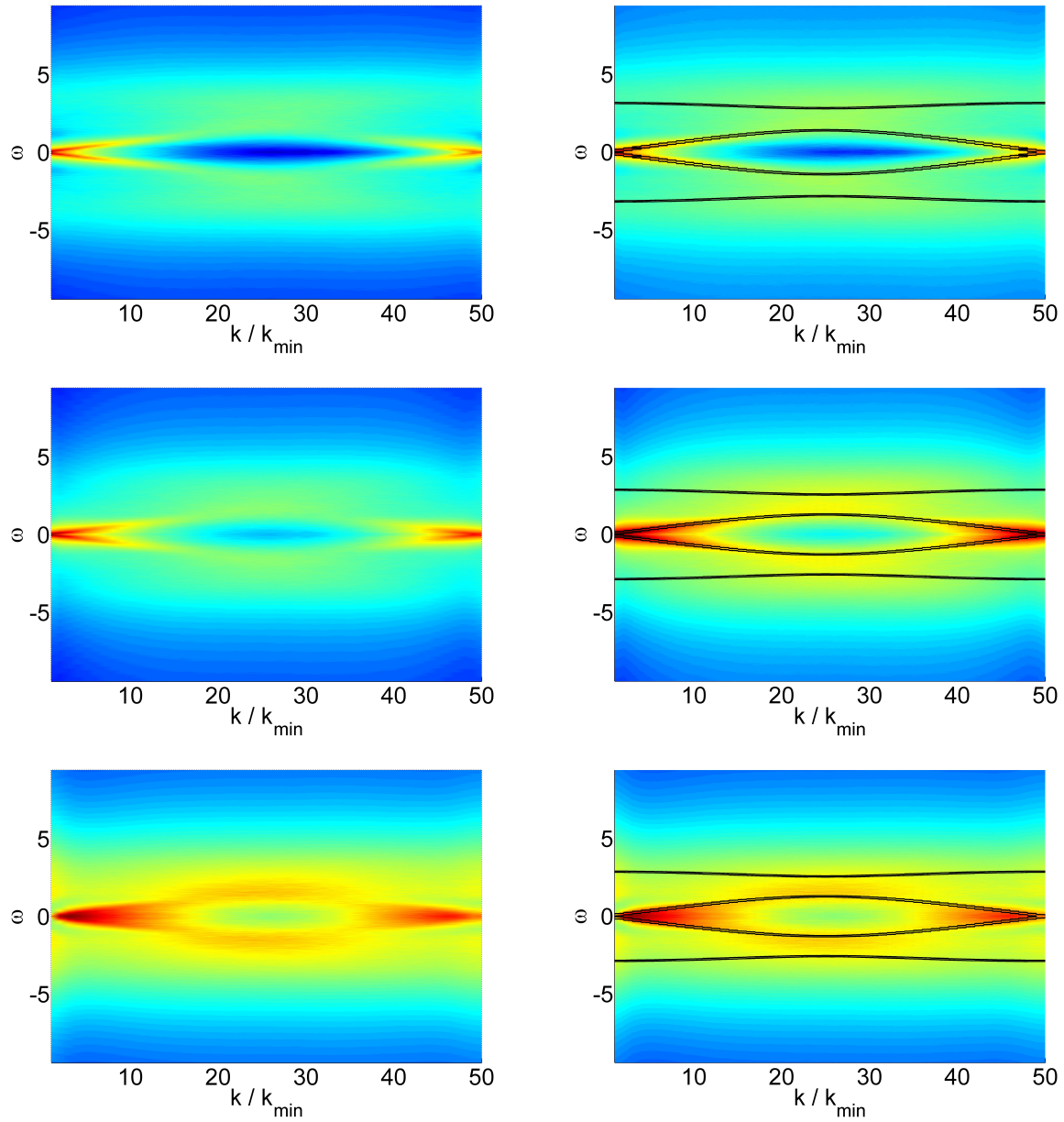


Abbildung 4.19: Dynamischer Strukturfaktor  $S_A^{\alpha\alpha}$  (links), mit überlagertem Resonanzfrequenzverlauf der Phononentheorie (rechts), für  $\alpha = 95$  (oben),  $\alpha = 50$  (Mitte) und  $\alpha = 1$  (unten), für ein System mit  $m_B = 4$ ,  $\rho = 1$ ,  $T = 0.4$ , ( $\mathcal{D}_{100}\mathcal{M}_{10.4}\mathcal{M}_4$ )



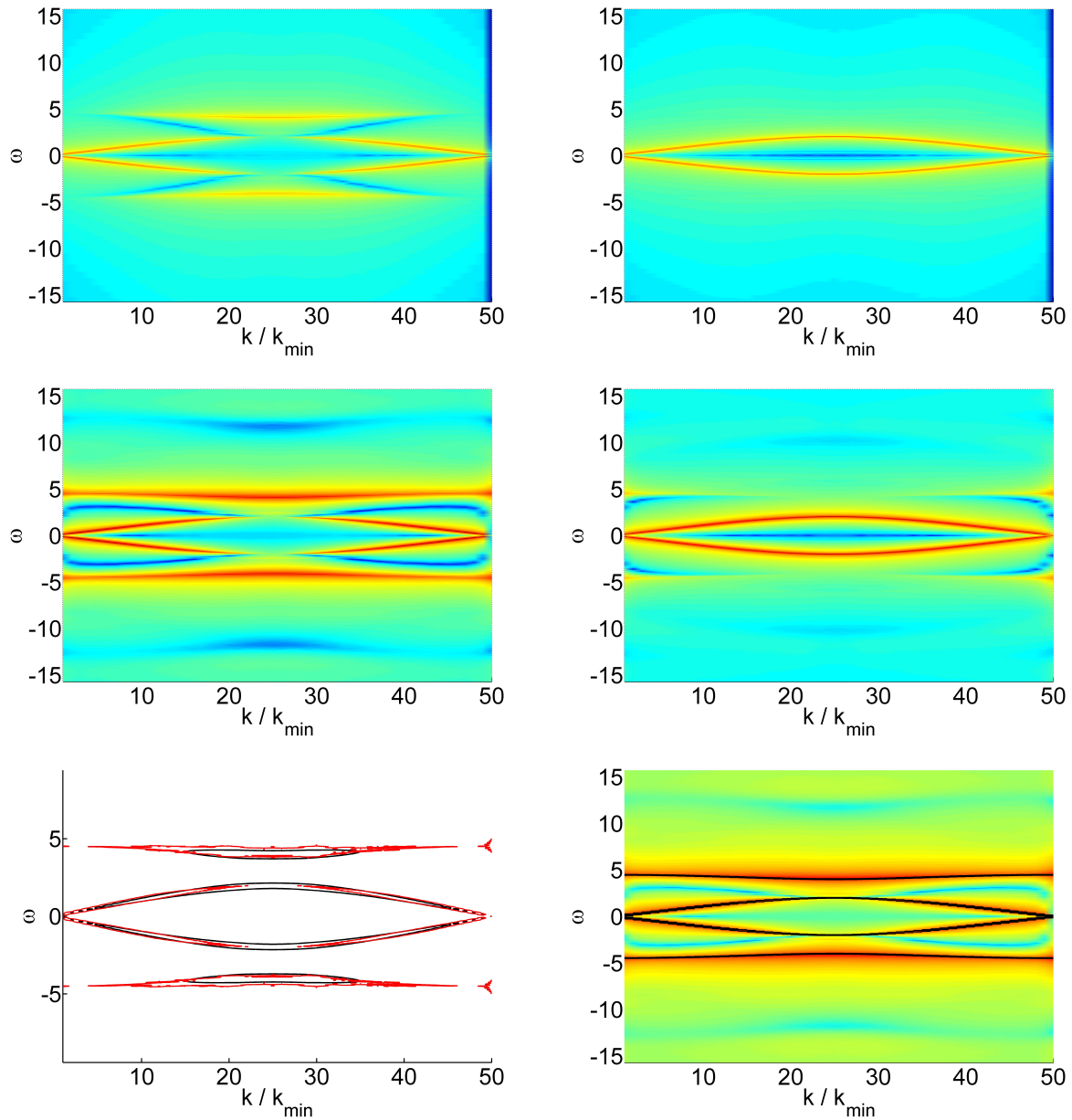


Abbildung 4.20: (Oben) Dynamischer Strukturfaktor  $S_A^D$  (links),  $S_B^D$  (rechts); (Mitte) Dynamische Korrelationsfunktion  $S_A$  (links),  $S_B$  (rechts); (unten) Schnitt durch  $S_A$  (rot) und eine simulierte Lorentzoberfläche (schwarz) der Phononendispersionsrelation (links),  $S_A$  mit überlagertem Resonanzfrequenzverlauf der Phononentheorie (rechts), für ein System mit  $m_B = 4$ ,  $\rho = 10/9$ ,  $T = 0.05$ ,  $(100 \times 10/9 \times 0.05 \times 4)$

turfaktor  $S_A$  zeigt deutlich beide Dispersionszweige, allerdings mit einer Lücke im akustischen Zweig. Interessanterweise befinden sich zwischen dem optischen und akustischen Zweig noch eng begrenzte Täler, bei denen die Intensität der Frequenzen deutlich vom umgebenden Hintergrund abweichen. Für  $S_B^D$  tritt dieses Verhalten nicht auf. Ein weiteres Minimum ist zudem bei  $\omega = 0$  sichtbar.  $S_B$  liefert wie auch in allen vorherigen Darstellungen einen sehr ausgeprägten akustischen Zweig und das angesprochene Minimum bei  $\omega = 0$ . Dieses Minimum ist insofern ungewöhnlich, als das in allen Systemen die bisher betrachtet wurden, stets ein Peak anzutreffen war. Die Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktionen (mittlere Darstellungen) zeigen wie erwartet die Dispersionen deutlicher als  $S_A^D$  und  $S_B^D$ . Die auch schon in  $S_A^D$  auftretenden Minima zwischen der Dispersionszweigen sind in  $S_A$  nun praktisch für alle  $k$  sichtbar und bilden ein Band von Frequenzen, die im System offenbar stark gedämpft werden. Zusätzlich gibt es für sehr große  $\omega$  ein weiteres Band geringer Intensität, dessen Form einem optischen Zweig ähnelt. In  $S_B$  sind die Strukturen für den akustischen Zweig wie zu erwarten deutlicher ausgeprägt als in  $S_A$ . Der optische Zweig ist zwar sichtbar, aber genau wie auch das zwischenliegende Tal nicht so scharf ausgeprägt wie in  $S_A$ . Interessant ist zudem, daß für sehr große  $\omega$  die Talstruktur hier einem akustischen Zweig ähnelt. Schließlich sind in der unteren Zeile von Abbildung 4.20 wieder die Vergleiche mit der Phononentheorie abgebildet. Trotz der oben beschriebenen Besonderheiten läßt sich sowohl der Verlauf der Resonanzfrequenzen (rechts) als auch die Gesamtoberfläche (links) für den Hauptteil der Struktur gut anpassen. Einzig die bestimmte Federkonstante im System ist größer als für die Systeme mit Dichte  $\rho = 1$ .

Erhöht man nun zusätzlich die Temperatur auf  $T = 0.4$ , erhält man die in Abbildung 4.21 gezeigten Ergebnisse. Die dynamischen Strukturfaktoren (obere Zeile) zeigen die Vergrößerung der Frequenzen im System, da die Teilchen nun weitere Teile des repulsiven Anteils des Potentials erreichen können. Die somit wirkende effektive Federkonstante wird dadurch vergrößert. Neben der typischen Verbreiterung der Dispersionsrelation ist für die höheren Temperaturen auch wieder der Peak bei  $\omega = 0$  präsent. In  $S_B^D$  ist er wieder im gesamten  $k$ -Bereich sichtbar. Der optische Zweig (in  $S_A^D$ ) büßt im Vergleich zur niedrigeren Temperatur deutlich an Intensität ein. In  $S_A$  und  $S_B$  sind die Strukturen ebenso erhalten wie schon für den dynamischen Strukturfaktor. Die Verbreiterung der Dispersionsäste ist ebenfalls sichtbar. Besonders der optische Zweig ist offenbar deutlich temperaturabhängig. Die für niedrige Temperaturen sichtbaren Talstrukturen sind entweder nicht mehr vorhanden, oder in der Intensität zu schwach, um erkannt zu werden. Jedoch ist in  $S_A$  bei  $k$  um  $k = 25k_{\min}$  herum wieder der Peak zwischen den Dispersionszweigen sichtbar. In dieser Darstellung ist er in dem Bereich  $k = 15k_{\min} \dots 35k_{\min}$  erkennbar und weist keine direkte Abhängigkeit von  $k$  auf (d.h.  $\omega(k) = \text{const.}$ ). Die Korrelationsfunktion der

schwereren Teilchen  $S_B$  reproduziert den akustischen Dispersionszweig wiederum sehr deutlich. Der zentrale Peak bei  $\omega = 0$  ist wiederum deutlich sichtbar und ist von dem akustischen Dispersionszweig durch deutliche Täler abgegrenzt. Der Vergleich mit der Phononentheorie (untere Diagramme) zeigt die erwartete Übereinstimmung mit den ermittelten Korrelationsfunktionen.

Die Abbildung 4.22 zeigt die Ergebnisse für ein System gleicher Dichte und Temperatur wie in Abbildung 4.21 jedoch mit größerer Masse für die zweite Teilchensorte  $m_B = 16$ . Da bisher nur  $m_B = 4$  in der binären Kette verwendet wurde, ist es wichtig zu überprüfen, ob die Dispersionsrelation auch für beliebige andere Massenverhältnisse gilt. Verglichen mit den Ergebnissen für  $1D_{100}IR_{10}/9T_{0.4}M_4$  zeigt sich in den dynamischen Strukturfaktoren, daß außer einem flacheren akustischen Dispersionszweiges kaum Änderungen zu verzeichnen sind. In  $S_A^D$  kann man erkennen, daß der optische Zweig etwas weniger scharf ausgebildet ist, sich aber zum akustischen Zweig hin wieder die typischen Täler als Abgrenzung einstellen. Gleiches gilt für die Ergebnisse aus  $S_A$  und  $S_B$ . Es ist anzunehmen, daß die Verbreiterung des optischen Zweiges in  $S_A$  um  $k = 25k_{\min}$  durch den Zwischenpeak verursacht wird. Dies ist erkennbar, wenn man sich die Anpassungen in der unteren Zeile der Abbildung ansieht. Durch die erhöhte Masse der B-Teilchen, ist der akustische Zweig weit flacher und der optische Zweig nahezu unverändert über den gesamten  $k$ -Bereich. Damit müßte zwischen diesen Dispersionszweigen eigentlich eine größere Lücke entstehen als für die vorherigen Systeme. Die Aufweitung ist daher zumindest zum Teil durch den zwischengelagerten Peak verursacht. Offensichtlich ist aber, daß die Dispersionsrelation auch für größere Massenverhältnisse zuverlässig durch die verwendeten Formeln vorhergesagt werden kann. Daß die verwendete Federkonstante für alle Massenverhältnisse bei gleicher Dichte und Temperatur stets dieselbe bleibt, wird später in diesem Abschnitt gezeigt werden.

Wird die Teilchendichte im System weiter erhöht, verstärken sich die Abweichungen, die schon im System  $1D_{100}IR_{10}/9T_{0.05}M_4$  (siehe Abbildung 4.20), sichtbar wurden. In Abbildung 4.23 beträgt die Teilchendichte 10 Teilchen auf 8 Potentialminimumsabstände. Die Temperatur ist mit  $T = 0.05$  wiederum klein gewählt. Am auffälligsten sind die offenbar wesentlich höheren Frequenzen im System. Der mittlere Abstand der Teilchen ist in diesem System noch viel mehr im repulsiven Bereich des Potentials angesiedelt. Dadurch sind auch die Oszillationen der Teilchen in ihrer räumlichen Ausdehnung sehr beschränkt. Wie man in den dynamischen Strukturfaktoren (oberen Zeile) gut erkennen kann, bildet sich die typische Struktur, die schon in den vorherigen Systemen beobachtet wurde, heraus. Die Dispersionsrelationen sind sehr scharf abgegrenzt und zeigen nochmals deutlich den Unterschied zwischen  $S_A^D$  und  $S_B^D$ . Durch die geringe Temperatur und die stark lokalisierte Bewegung der Teilchen ist in  $S_A^D$  nahezu der vollständi-



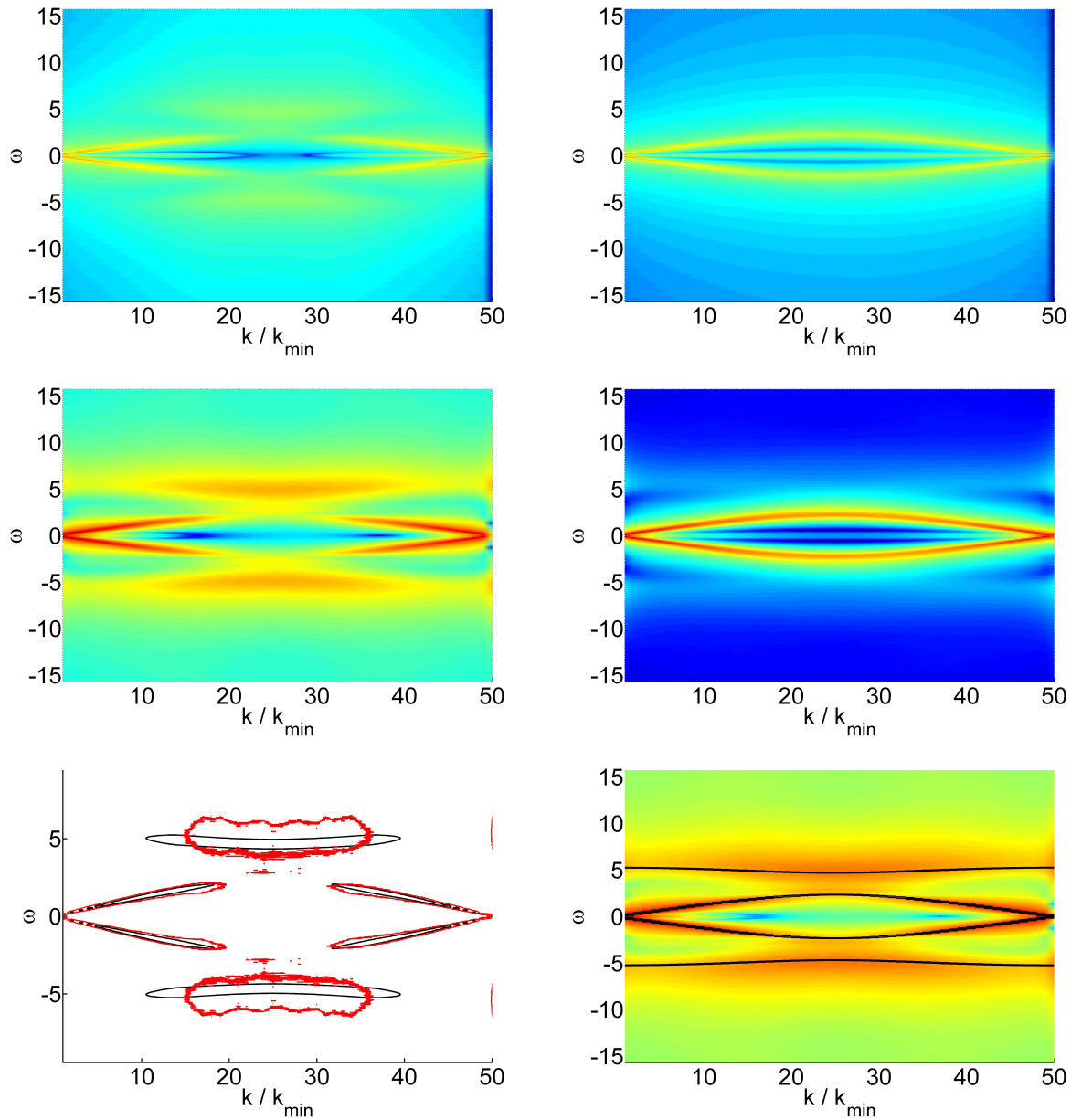


Abbildung 4.21: (Oben) Dynamischer Strukturfaktor  $S_A^D$  (links),  $S_B^D$  (rechts); (Mitte) Dynamische Korrelationsfunktion  $S_A$  (links),  $S_B$  (rechts); (unten) Schnitt durch  $S_A$  (rot) und eine simulierte Lorentzoberfläche (schwarz) der Phononendispersionsrelation (links),  $S_A$  mit überlagertem Resonanzfrequenzverlauf der Phononentheorie (rechts), für ein System mit  $m_B = 4$ ,  $\rho = 10/9$ ,  $T = 0.4$ ,  $(100 \times 10/9 \times 0.4 \times 4)$

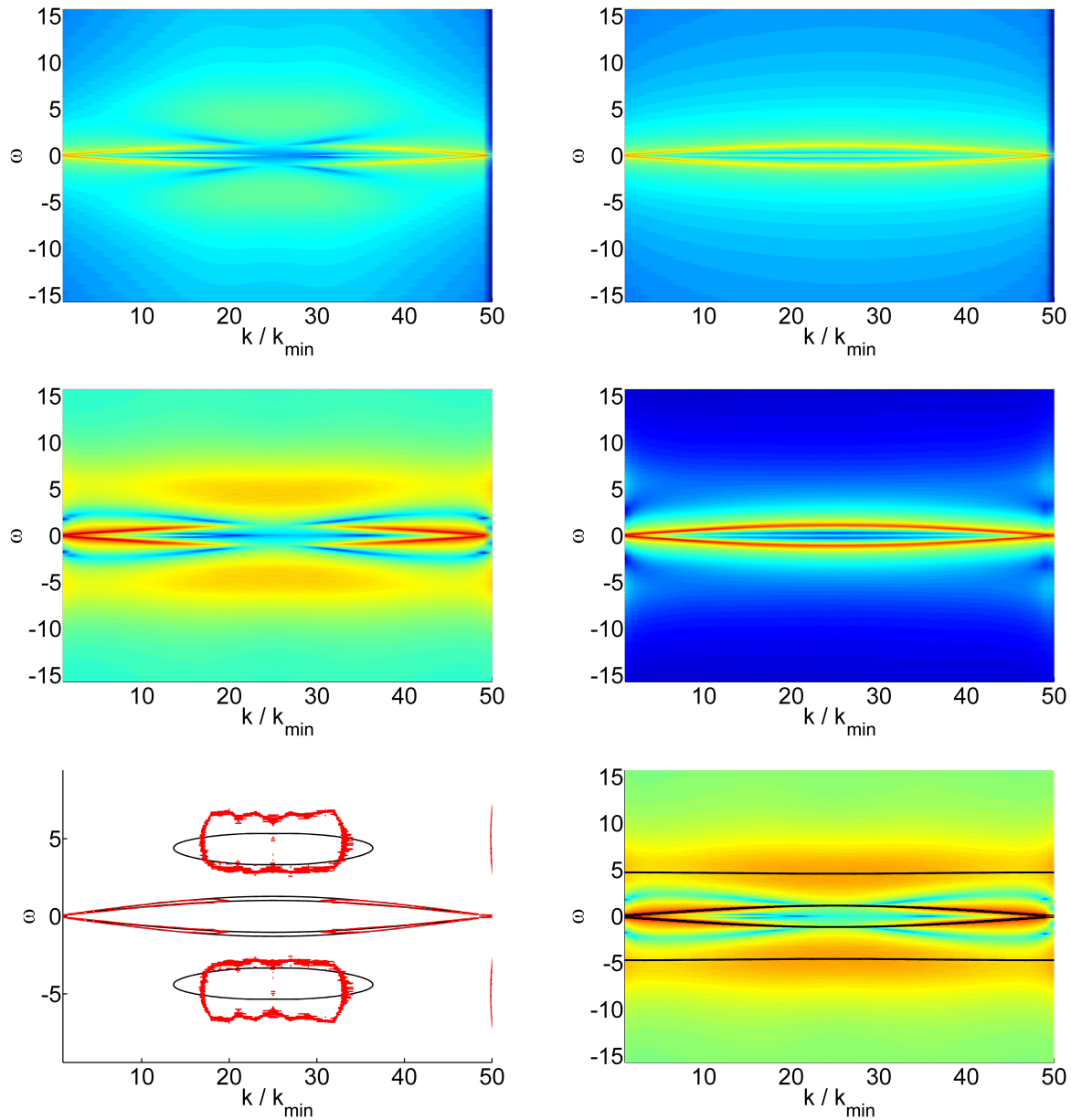


Abbildung 4.22: (Oben) Dynamischer Strukturfaktor  $S_A^D$  (links),  $S_B^D$  (rechts); (Mitte) Dynamische Korrelationsfunktion  $S_A$  (links),  $S_B$  (rechts); (unten) Schnitt durch  $S_A$  (rot) und eine simulierte Lorentzoberfläche (schwarz) der Phononendispersionsrelation (links),  $S_A$  mit überlagertem Resonanzfrequenzverlauf der Phononentheorie (rechts), für ein System mit  $m_B = 16$ ,  $\rho = 10/9$ ,  $T = 0.4$ , ( $1D100IR10/9T0.4M16$ )

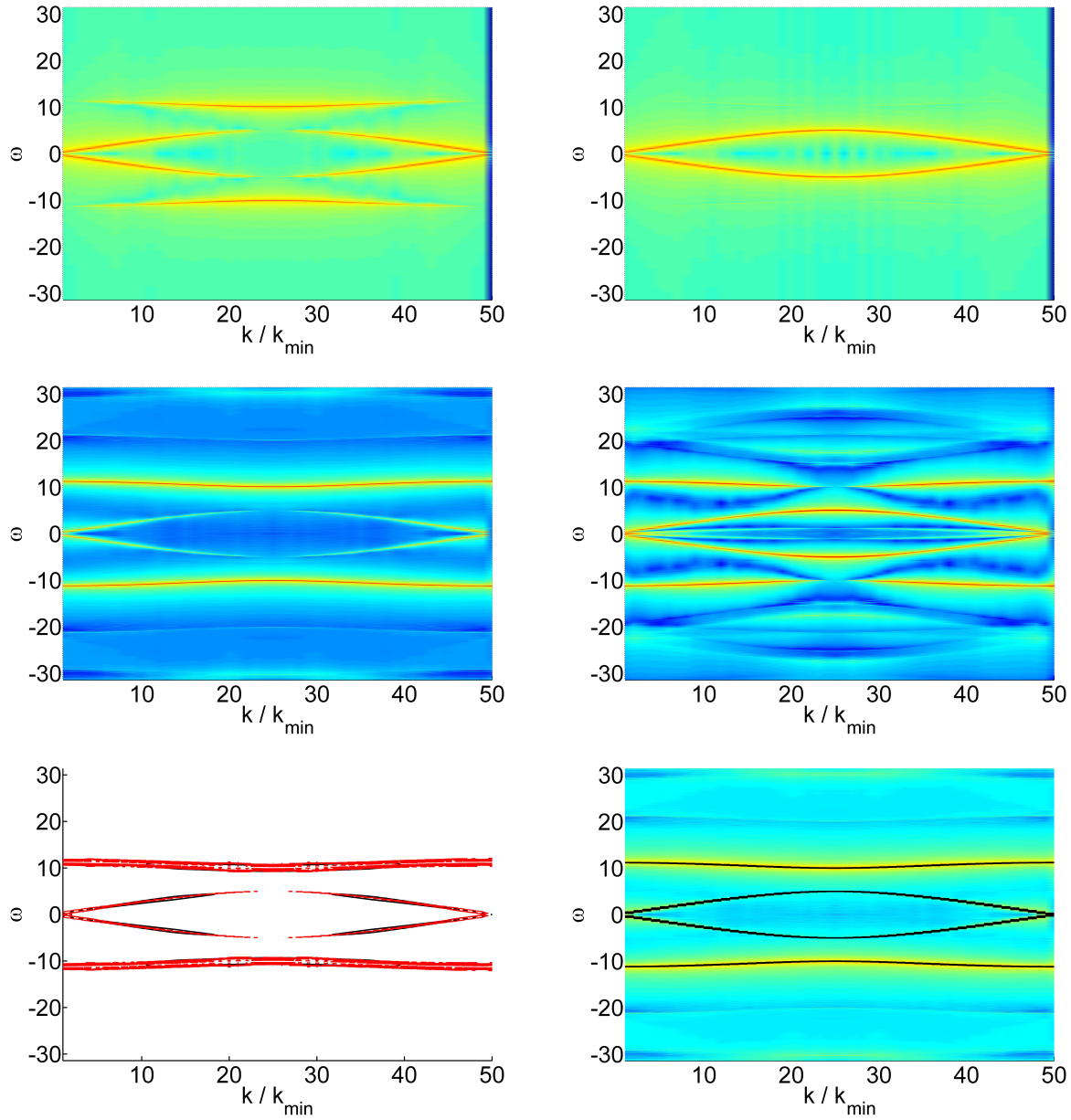


Abbildung 4.23: (Oben) Dynamischer Strukturfaktor  $S_A^D$  (links),  $S_B^D$  (rechts); (Mitte) Dynamische Korrelationsfunktion  $S_A$  (links),  $S_B$  (rechts); (unten) Schnitt durch  $S_A$  (rot) und eine simulierte Lorentzoberfläche (schwarz) der Phononendispersionsrelation (links),  $S_A$  mit überlagertem Resonanzfrequenzverlauf der Phononentheorie (rechts), für ein System mit  $m_B = 4$ ,  $\rho = 10/8$ ,  $T = 0.05$ ,  $(100 \times 10/8 \times 0.05 \times 4)$

ge optische Zweig sichtbar. Die dynamischen Lyapunov-Vektor Korrelationsfunktionen (Mitte) weisen neben den erwarteten Dispersionszweigen noch eine Vielzahl von zusätzlichen Strukturen auf. Wie schon für die Dichte  $\rho = 10/9$  beobachtet, zeigt sich in  $S_A$  ein zusätzliches als Minimum ausgeformtes Band mit der Form eines optischen Zweiges für hohe Frequenzen.  $S_B$  hingegen weist eine große Anzahl von zusätzlichen Bändern für hohe Frequenzen auf. Neben Talstrukturen ist eben auch noch eine positive Dispersion nahe der Brillouinzone sichtbar. Zusätzlich tritt für kleine  $\omega$  ein zusätzlicher Dispersionszweig auf, der von der Form eines akustischen Zweiges ist. Der Vergleich mit der Phononendispersion (untere Diagramme) liefert eine nahezu perfekte Übereinstimmung von Daten und Anpassung. Die Talstrukturen bzw. zusätzlichen Bänder lassen sich natürlich durch diese einfache Anpassung nicht erklären.

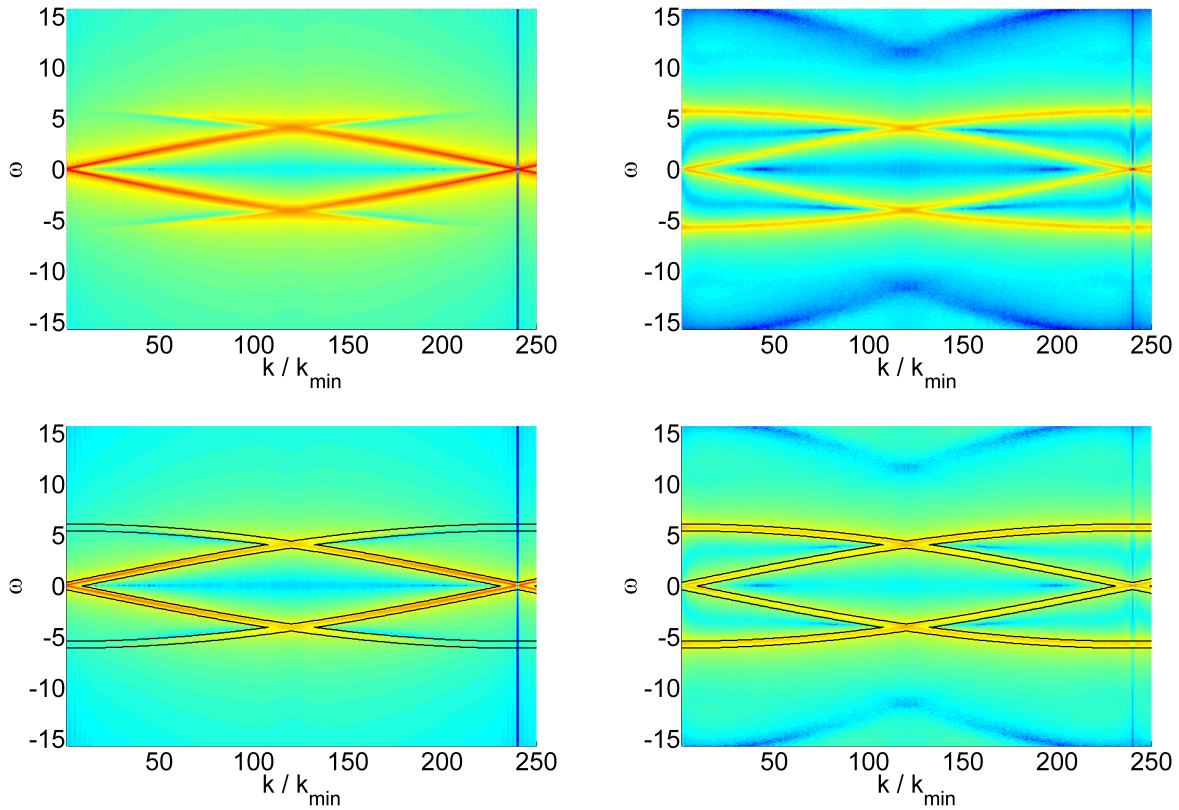


Abbildung 4.24: (Oben) Dynamischer Strukturfaktor  $S_A^D$  (links), Dynamische Korrelationsfunktion  $S_A$  (rechts); (unten)  $S_A^D$  mit überlagertem Resonanzfrequenzverlauf der Phononentheorie (links),  $S_A$  (rechts), für ein System mit  $m_B = 1$ ,  $\rho = 10/9$ ,  $T = 0.05$ , ( $1\mathcal{D}480\mathcal{I}\mathcal{N}10/9\mathcal{T}0.05\mathcal{M}1$ )

Zum Abschluß der Oberflächendarstellungen der dynamischen Korrelationsfunktionen wird untersucht, in wieweit die Kettenlänge von 100 Teilchen noch sehr große Artefakte durch die

endliche Kettenlänge in die Korrelationsfunktionen einbringt. Dafür werden zwei Systeme untersucht, zunächst (siehe Abbildung 4.24) ein System mit gleichen Massen bei  $\rho = 10/9$  und nachfolgend (siehe Abbildung 4.25) ein System mit  $m_B = 4$  und Teilchendichte  $\rho = 10/9$ . Bei beiden Systemen ist die Teilchenanzahl auf 480 erhöht worden. Die Auflösung der dynamischen Korrelationen im Frequenzraum ist durch die längere Laufzeit der Programme verringert worden, um in angemessener Zeit Ergebnisse zu erhalten.

In Abbildung 4.24 sind in der oberen Zeile einmal  $S_A^D$  (links) und zum anderen  $S_A$  (rechts) dargestellt. Die erhaltenen Strukturen stimmen mit denen der vergleichbaren Systeme überein. Wie erwartet betont  $S_A$  die Dispersionsrelation stärker als  $S_A^D$ . In  $S_A$  ist auch das für diese Dichte typische Band aus Minima sichtbar. Die in der unteren Zeile überlagerten Resonanzfrequenzen stimmen wieder mit den Ergebnissen überein. Die Federkonstante ist die gleiche, die auch für das System  $1D100IR10/9T0.05M4$  ermittelt wurde. Durch die verbesserte Auflösung im reziproken Raum, ist für  $k = 240k_{\min}$  deutlich die Äquivalenz zu  $k = 0$  erkennbar.

Die Ergebnisse für die binäre Kette mit Teilchenanzahl 480 sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Die Ergebnisse sind sehr einfach mit dem System  $1D100IR10/9T0.05M4$  vergleichbar (dem äquivalenten System mit geringerer Teilchenzahl). Es ist offensichtlich, daß die Korrelationsfunktionen nahezu identische Ergebnisse liefern. Es zeigen sich auch hier die durch die vergrößerte Dichte hinzugekommenen Talstrukturen, die wiederum in  $S_A$  die Form eines optischen und in  $S_B$  die eines akustischen Zweiges haben. Die Resonanzfrequenzen sind mit der selben mittleren Federkonstante bestimmt und passen sehr genau zu den Ergebnissen.

Das Auftreten eines mittleren Peaks in der Dispersionsrelation für eine eindimensionale Kette anharmonischer Oszillatoren wurde in [KB93] analytisch vorhergesagt. Dabei wird speziell darauf eingegangen, daß für das Aufspüren dieser "gap modes" eine ausgeprägte Lücke zwischen dem akustischen und optischen Dispersionszweig vorhanden sein muß. Das könnte erklären, wieso erst ab einem Massenverhältnis über 4 dieses Verhalten festgestellt werden konnte.

Aus den dargestellten Korrelationsfunktionen lassen sich einige Grundlegende Erkenntnisse zusammenfassen:

- Die dynamischen Lyapunov-Vektor Korrelationsfunktionen  $S_A / S_B$  betonen die vorherrschenden Frequenzen im System besser als die dynamischen Strukturfaktoren  $S_A^D / S_B^D$ .
- Die Korrelationen der leichten Teilchensorte (A) betonen die höheren Frequenzen im System (optischer Zweig).



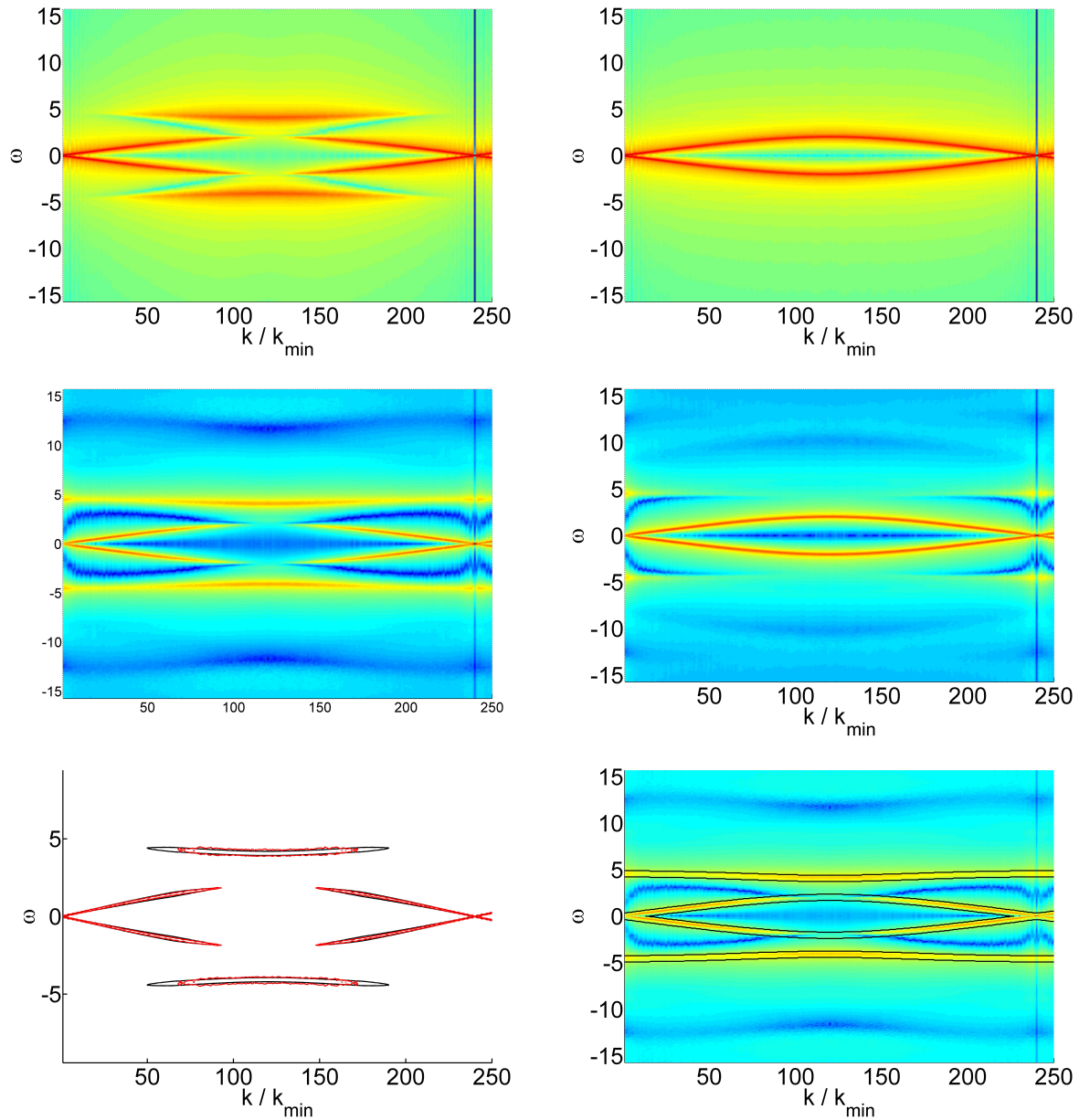


Abbildung 4.25: (Oben) Dynamischer Strukturfaktor  $S_A^D$  (links),  $S_B^D$  (rechts); (Mitte) Dynamische Korrelationsfunktion  $S_A$  (links),  $S_B$  (rechts); (unten) Schnitt durch  $S_A$  (rot) und eine simulierte Lorentzoberfläche (schwarz) der Phononendispersionsrelation (links),  $S_A$  mit überlagertem Resonanzfrequenzverlauf der Phononentheorie (rechts), für ein System mit  $m_B = 4$ ,  $\rho = 10/9$ ,  $T = 0.05$ , ( $10480 \text{ T} 10/9 \text{ T} 0.05 \text{ M} 4$ )

- Die Korrelationen der schweren Teilchensorte (B) betonen die niedrigeren Frequenzen im System (akustischer Zweig).
- Für alle untersuchten Systeme sind die Dispersionsrelationen in den Korrelationsfunktionen durch vergleichbare Phononendispersionsrelationen anpaßbar.
- Trotz des anharmonischen und asymmetrischen Potentials läßt sich die komplette Dispersion mit einer einzigen effektiven Federkonstante beschreiben.
- Höhere Dichte als  $\rho = 1$  liefert zu den Dispersionszweigen noch Bänder aus Minima.
- Temperaturerhöhung im System bewirkt zum einen die Verbreiterung der Peakstrukturen als auch eine Veränderung (Erhöhung) der effektiven Federkonstante.

Im anschließenden Abschnitt wird nun genauer die Bestimmung der Dispersionsrelationen / Federkonstanten eingegangen. Ebenso wird auf den Einfluß von  $\alpha$  in  $S^{\alpha\alpha}$  auf die Ergebnisse eingegangen.

#### 4.2.2 Dispersionsrelation der binären Lennard-Jones-Ketten im Detail

Die bisher gewonnenen Einsichten in das dynamische Verhalten der 1D-Lennard-Jones-Ketten beruhen vor allem auf mit bloßem Auge sichtbaren Ergebnissen. Die verwendeten Anpassungen über die Phononentheorie sind in der reinen Oberflächendarstellung nur quantitativ aussagekräftig. Eine genauere Auswertung der Simulationsdaten ist daher geboten. Da sowohl der dynamische Strukturfaktor, als auch die Lyapunov-Vektor Korrelation für vorgegebene Werte von  $k$  bestimmt wurde, ist es sinnvoll, für jeden dieser Werte eine eigene Untersuchung durchzuführen. Genauer gesagt wird die in den Oberflächendarstellungen genutzte Überlagerung einzelner Lorentz-Funktionen nun auf die Schnitte dieser Oberflächen in  $k$  angewandt. Als Beispiel eines solchen Schnittes sei die Abbildung 4.26 zu betrachten.

Da  $S_A$  um  $\omega = 0$  symmetrisch ist, werden die bei jeweils  $\pm\omega$  anzutreffenden Peaks nur einmal genannt. Im kompliziertesten Fall (für Dichte  $\rho = 1$ ) sind insgesamt 4 Peaks vorhanden. Der zentrale Peak bei  $\omega = 0$ , der erste innere Peak (später als akustischer Peak bezeichnet), der bei den höchsten  $\omega$  gelegene Peak (später als optischer Peak bezeichnet) und zwischen den beiden vorher genannten liegender mittlere Peak. Wie schon im vorherigen Abschnitt bemerkt, ist der mittlere Peak nicht immer deutlich sichtbar und bildet häufig nur eine Schulter am akustischen Peak aus. Dies gestaltet die Positionsbestimmung beider Peaks normalerweise schwierig. Die

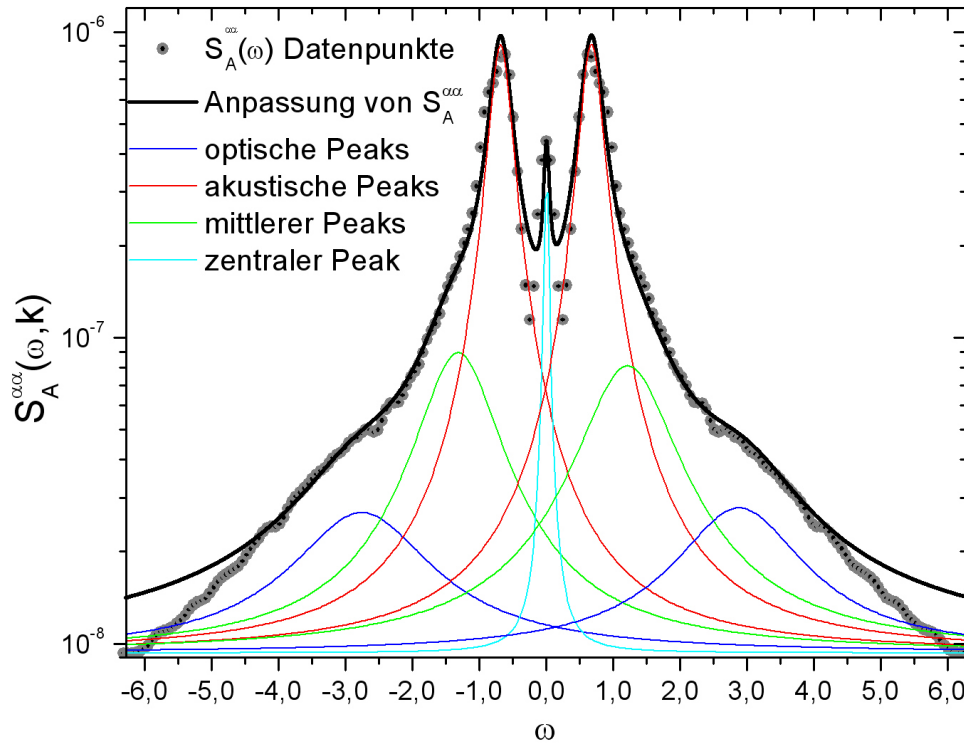


Abbildung 4.26: Dynamische Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktion  $S_A(\omega, k)$  bei  $k = 10k_{\min}$  für ein Lennard-Jones-System mit  $N = 100$ ,  $\rho = 1$ ,  $m_B = 4$  und  $T = 0.2$  ( $1\mathcal{D}100\mathcal{I}\mathcal{N}1\mathcal{T}0.2\mathcal{M}4$ )

Datenpunkte werden also durch eine Summe von bis zu sieben Lorentzfunktionen angepaßt. Dies wird für jedes  $k$  einzeln durchgeführt, und die jeweilige Position der Peaks bestimmt. Die Ergebnisse für das ausgewählte System sind in den Abbildungen 4.27 und 4.28 dargestellt.

Erstere zeigt die Ergebnisse der Anpassung für den dynamischen Strukturfaktor  $S_A^D$ . Es ergibt sich die schon in den Oberflächendarstellungen gezeigte Dispersionsrelation. Da der optische Zweig für  $S_A^D$  nicht sonderlich stark ausgeprägt ist, scheitert die Anpassung der Peakposition für kleinere  $k$ -Werte auf Grund der geringen Intensität des Peaks gegenüber dem Hintergrundrauschen. Die Position der akustischen Peaks ist hingegen gut bestimmbar. Deswegen wird zum Vergleich mit der Phononendispersionsrelation stets der akustische Zweig zum Anpassen benutzt und der optische Zweig darauf basierend verglichen. Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, ist auch in dieser Darstellung der einzige veränderliche Parameter zur Anpassung die ”experimentelle” Federkonstante des Systems. Dabei wird durch die Dichte des Systems der



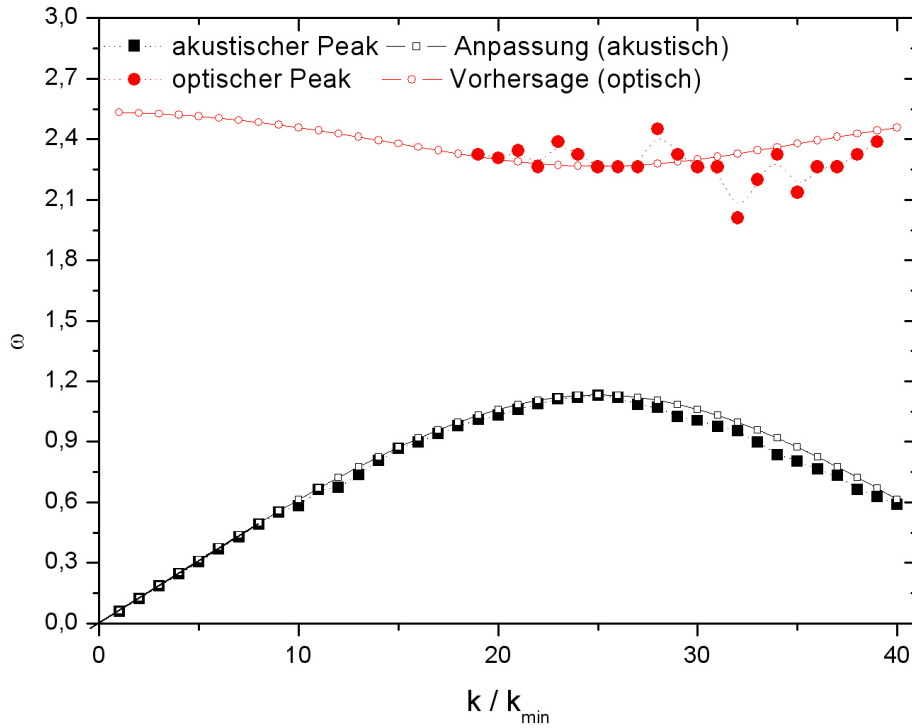


Abbildung 4.27: Aus  $S_A^D$  bestimmte Dispersionsrelation durch Überlagerung von Lorentz-Funktionen für ein Lennard-Jones-System mit  $N = 100$ ,  $\rho = 1$ ,  $m_B = 4$  und  $T = 0.2$  ( $1D100T1T0.2M4$ )

mittlere Abstand der Teilchen als gegeben betrachtet. Für Systeme mit genügend hoher Dichte ( $\rho \geq 1$ ) und nicht zu hoher Temperatur ist diese Annahme ohne weiteres einsichtig. Die resultierende Dispersionsrelation (nach Gleichung 4.5) für  $S_A^D$  ist in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Einzig für größere  $k$ -Werte nimmt die Abweichung zu. Das ist allerdings wenig erstaunlich, da sich z.B. in Abbildung 4.18 im vorigen Abschnitt gezeigt hat, daß für größere  $k$  die Wiederholung der Dispersion selbst bei mäßigen Temperaturen verschwimmt. In Abbildung 4.28 ist die zugehörige Lyapunov-Vektor Korrelationsfunktion  $S_A$  dargestellt. Man erkennt deutlich, daß im Vergleich zum dynamischen Strukturfaktor die beiden Dispersionsäste im gesamten Bereich bestimmbar sind. Bis auf kleine Schwankungen ist der akustische Zweig in sehr guter Übereinstimmung mit der vorgegebenen Funktion. Überdies ist die Federkonstante praktisch mit der aus  $S_A^D$  bestimmten Konstante identisch. Der optische Zweig liegt im Vergleich zu den

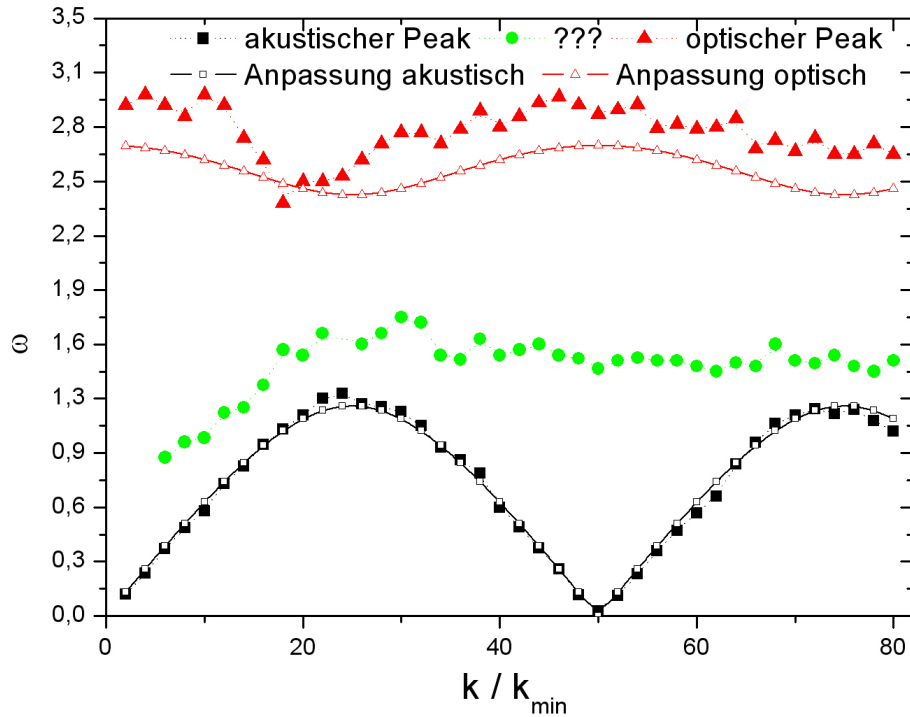


Abbildung 4.28: Aus  $S_A$  bestimmte Dispersionsrelation durch Überlagerung von Lorentz-Funktionen für ein Lennard-Jones-System mit  $N = 100$ ,  $\rho = 1$ ,  $m_B = 4$  und  $T = 0.2$  ( $1D100I\mathcal{N}1T0.2M4$ )

Simulationsdaten bei etwas zu niedrigen Frequenzen. Dieser Mangel kann durch verlängerte Simulationszeit und bessere Frequenzauflösung behoben werden. Die Oberflächendarstellungen des vorangehenden Abschnitts verdeutlichen dies, da diese Simulationen im Vergleich längere Laufzeiten aufweisen. Der in der Mitte (in grün) dargestellte Zweig ist der erwähnte mittlere Peak. Fast im gesamten  $k$ -Bereich ist dieser von  $k$  nahezu unabhängig. Nur für sehr kleine  $k$  scheint er sich zu kleineren Frequenzen zu bewegen. Dies kann jedoch auch eine Ausprägung einer Oberschwingung des Systems sein, die hier fälschlicherweise als der zu untersuchende Peak wahrgenommen wurde. Insbesondere, da die Konstanz dieses Peaks gegenüber  $k$  auch in den Oberflächendarstellungen angedeutet ist. An der Schwankung der Position kann man auch die Ungenauigkeit seiner Position erkennen.

Die Dispersionsrelation skaliert bei Veränderung des Massenverhältnisses. Wie im vorherigen

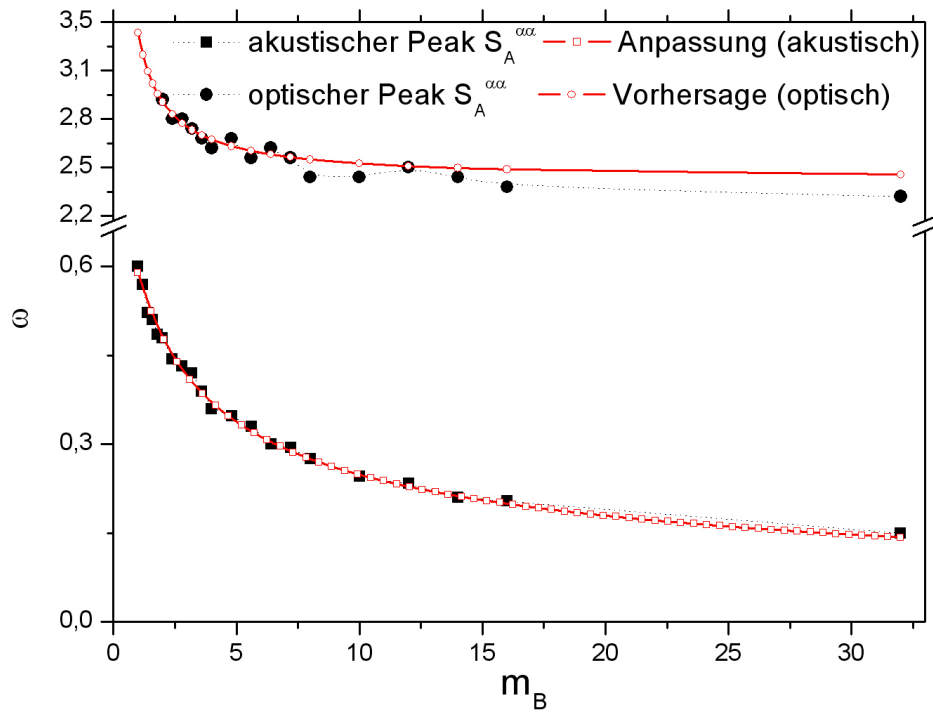


Abbildung 4.29: Aus  $S_A$  bestimmte Frequenz  $\omega$  des optischen und akustischen Zweiges der Dispersionsrelation für Lennard-Jones-Systeme bei  $k = 6k_{\min}$  mit  $N = 100$ ,  $\rho = 1$ ,  $m_B = 1 \dots 32$  und  $T = 0.2$  ( $1D_{100}IA_{1T0.2M_1 \dots 32}$ )

Abschnitt schon angedeutet, ist die Veränderung im Einklang mit der angesetzten Funktion. In Abbildung 4.29 ist für Systeme mit Dichte  $\rho = 1$ ,  $N = 100$  und  $T = 0.2$  und Massenverhältnissen von  $m_B = 1$  bis  $m_B = 32$  ( $1D_{100}IA_{1T0.2M_1 \dots 32}$ ) die Position des akustischen und optischen Peaks bei einem festen  $k$ -Wert dargestellt. Die durchgezogene rote Linie stellt die erwartete Position für das jeweilige Massenverhältnis dar. Dabei wurde für ein System die Federkonstante ermittelt, und nachfolgend für alle anderen Systeme weiterverwendet. Die Positionen der akustischen Peaks liegen nahezu perfekt auf der vorhergesagten Linie. Einzig für  $m_B = 32$  wird eine etwas zu große Frequenz vorausgesagt. Die Positionen der optischen Peaks ist im Bereich kleiner Massenverhältnisse ebenfalls in guter Übereinstimmung mit der Vorhersage. Die optischen Peaks für sehr kleine Massenverhältnisse haben für den gewählten Wert von  $k$  zum Teil eine zu kleine Intensität, um sicher ermittelt zu werden, und wurden daher ausgelassen. Zu hohen Massenverhältnissen zeigt sich, daß die Peakposition mit der Anpassung

zumeist zu niedrige Werte liefert. Die Intensität der optischen Peaks nimmt mit dem Massenverhältnis ab, so daß bei diesen die Anpassung immer ungenauer wird. Die Abweichung von der Vorhersage ist daher zum Großteil auf diese Ursache zurückzuführen. Daß die ermittelten Dispersionsrelationen für die Korrelationsfunktionen  $S_{A/B}^D$  und  $S_{A/B}$  gleichermaßen gelten wurde in den Oberflächendarstellungen schon angesprochen. Der direkte Vergleich der Peakpositionen ist für verschiedene Massenverhältnisse in Abbildung 4.30 dargestellt. Die Skalierung der  $x$ -Achse (also des Massenverhältnisses) ist hier so gewählt, daß für einen akustischen Zweig einer Phononendispersion eine lineare Funktion entsteht. Für kleine  $k$  gilt  $\omega \sim \sqrt{\frac{1}{m_A+m_B}}$ . Das so skalierte Diagramm zeigt wie erwartet einen linearen Anstieg der Frequenz in Abhängigkeit von  $\sqrt{\frac{1}{m_A+m_B}}$ . Weiterhin ist sichtbar, daß für alle gewählten Korrelationsfunktionen die Ergebnisse im Rahmen der Genauigkeit identisch sind. Besonders hervorzuheben ist, daß selbst für eine kürzere Kette mit nur 20 Teilchen die ermittelten Frequenzen übereinstimmen. Allerdings sind für derartig kurze Ketten die Ergebnisse der Korrelationsfunktionen  $S_A$  und  $S_B$  nicht immer übereinstimmend. Es ergeben sich leicht unterschiedliche Peakpositionen. Diese Diskrepanz verschwindet jedoch, wenn man zu längeren Ketten übergeht, und sind als "Finite-Size"-Effekte zu betrachten, auf die daher nicht genauer eingegangen wird.

Die für die Anpassung als Parameter genutzte Federkonstante wurde bisher nur als Ergebnisgröße der Auswertung benutzt. Es stellt sich jedoch die Frage, ob diese Größe nicht auch "experimentell" zugänglich ist. Zunächst soll kurz die Federkonstante für eine infinitesimale Oszillation eines Teilchens um das Potentialminimum des Lennard-Jones-Potentials ermittelt werden. Das in der Simulation genutzte Potential ist wie Abschnitt 3.1.1 definiert. Die auf ein Teilchen wirkende Kraft, folgt daher zu:

$$F(x) = \frac{48\epsilon}{\sigma} \left[ \left( \frac{\sigma}{x} \right)^{13} - 0.5 \cdot \left( \frac{\sigma}{x} \right)^7 \right]. \quad (4.6)$$

In den Simulationen der eindimensionalen Ketten ist  $\epsilon = 1$  und  $\sigma = 1$ . Für die Bewegung um das Potentialminimum bilden wir die harmonische Näherung des Potentials (oder die Linearisierung der Rückstellkraft) als Taylorentwicklung der obigen Formel. Es ergibt sich dann

$$F_T(x) = F_0 + 48 \left[ -13 \left( \frac{1}{x} \right)^{14} + 3.5 \cdot \left( \frac{1}{x} \right)^8 \right] \Delta x, \quad (4.7)$$

als linearisierte Kraft.  $F_0$  ist 0, da die Kraft im Potentialminimum natürlich verschwindet. Setzt man in  $F_T$  der Potentialminimumsabstand ein ( $x_M = 2^{1/6}$ ) ergibt sich schließlich

$$F_T(\Delta x) = 48 \left[ 2^{-1/3}(-1.5) \right] \Delta x. \quad (4.8)$$

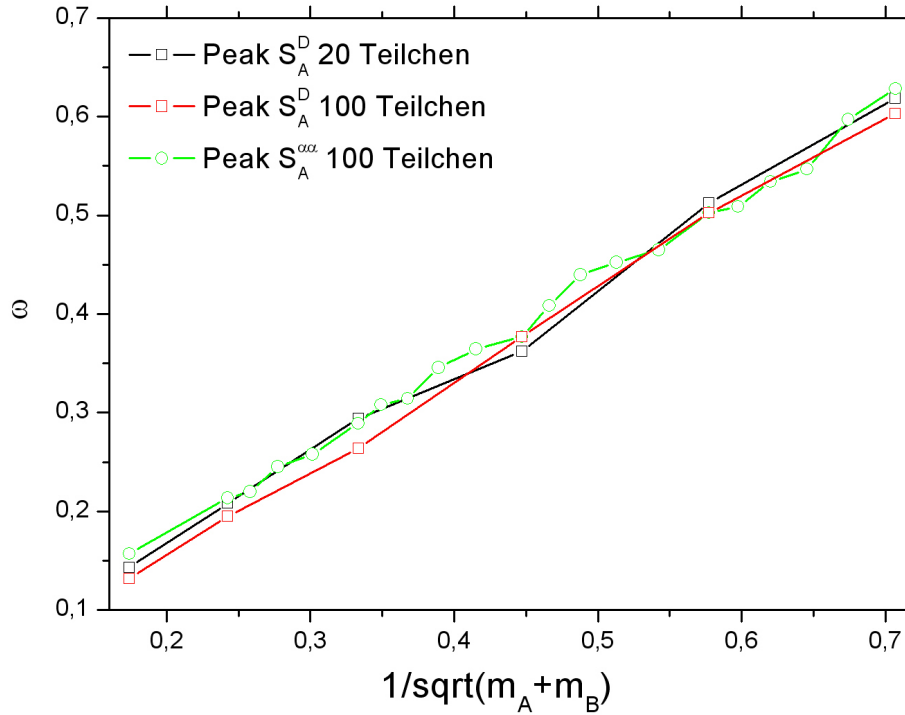


Abbildung 4.30: Aus  $S_A^D$  und  $S_A$  bestimmte Frequenz  $\omega$  des akustischen Zweiges der Dispersionsrelation für Lennard-Jones-Systeme mit  $N = 20$  bzw.  $N = 100$ ,  $\rho = 1$ ,  $m_B = 1 \dots 32$  und  $T = 0.2$  bei festem  $k = 5k_{\min}$  ( $N = 100$ ) bzw.  $k = k_{\min}$  ( $N = 20$ ). (1DNI 50.2MI 1...32)

Die Bewegung des Teilchens wird dann vollständig durch die Differentialgleichung des harmonischen Oszillators beschrieben ( $m\ddot{x} = -k \cdot x$ ). Dabei ist  $k$  der lineare Anstieg der Kraft der normalerweise als Federkonstante bezeichnet wird. In diesem Fall also  $k = 48 \cdot 1.5 \cdot 2^{-1/3}$ . Da in der Simulation noch eine Zeittransformation vorgenommen wurde ( $t' = t/(m\sigma^2/48\epsilon)^{1/2}$ ) muß dies in der Auswertung berücksichtigt werden. Eine Lösung dieser Differentialgleichung ist  $x(t) = \sin(\omega \cdot t)$ . Setzt man dieses in die Differentialgleichung ein, dann ergibt sich  $\omega^2 = k/m$ . Natürlich muß dies auch für die reskalierte Zeit gelten (also  $\omega'^2 = k'/m$ . Setzt man nun in  $\omega' = 2\pi/T'$  die Skalierung ein, ergibt sich  $\omega' = 2\pi/(T \cdot \sqrt{48}) = \omega/\sqrt{48}$ . Damit ist aber  $k' = k/48$  und somit die im System zu erwartende Federkonstante  $2^{-1/3} \cdot 1.5 \approx 1.19$ . Natürlich ist dieser Wert nur für sehr geringe Auslenkungen gültig. Dies entspricht in den simulierten Systemen einer geringen Temperatur. Die Systeme mit  $T = 0.2$ , die zur genaueren Auswertung

der Dispersionsrelation herangezogen wurden, weisen schon eine Federkonstante von  $C \approx 2.6$  auf. Um ein Maß für die effektive Federkonstante zu erhalten, wurde das Simulationsprogramm so erweitert, daß es in jedem Zeitschritt die aktuell auf jedes einzelne Teilchen wirkende Federkonstante ermittelt. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.31 dargestellt.

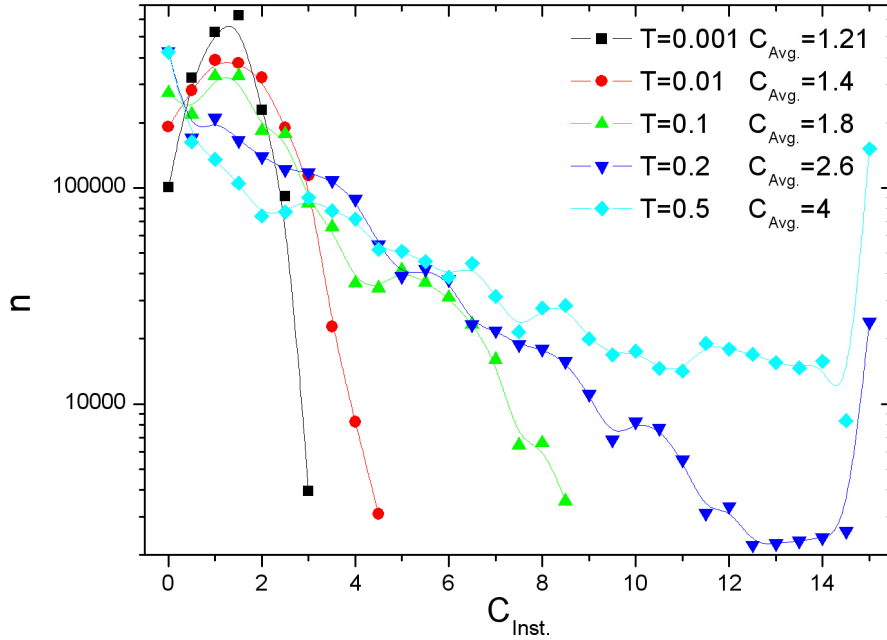


Abbildung 4.31: Absolute Häufigkeitsverteilung der instantanen Federkonstante für Lennard-Jones-System mit  $N = 100$ ,  $\rho = 1$ ,  $m_B = 4$  und  $T = 0.001 \cdots 0.5$ . ( $1D100T\mathcal{R}1T0.2M1 \cdots 32$ )

Die Mittelwerte sind für die jeweiligen Temperaturen ebenfalls im Diagramm angegeben. Für die niedrigste der untersuchten Temperaturen ist die Federkonstante im Mittel etwa mit der harmonischen Näherung identisch. Man erkennt jedoch, daß die Federkonstante mit steigender Temperatur deutlich zunimmt. Erstaunlicherweise stimmt die so bestimmte mittlere Federkonstante mit der aus der Dispersion extrahierten überein. Damit ist es prinzipiell möglich eine (gute) Abschätzung für die zu erwartende Dispersionsrelation im Vorhinein abzugeben, sofern für die jeweilige Teilchendichte die mittlere instantane Federkonstante bestimmt wurde. Damit ist dann die Dispersionsrelation in  $S_{A/B}$  und  $S_{A/B}^D$  eine direkt aus der Systemparametern er-rechenbare Größe geworden. Diese Überlegungen lassen sich auch auf Systeme höherer Dichte übertragen, da man bei diesen zwar keine Oszillation um das Potentialminimum mehr anneh-

men, aber sehr wohl aus der Verteilung der Federkonstanten eine mittlere Größe ableiten kann. Schwieriger ist allerdings die Betrachtung in verdünnten Systemen. Daß die bisher dargelegten Überlegungen zum Großteil trotzdem weiter gültig sind, soll an hand der Darstellungen in den Abbildungen 4.32 und 4.33 gezeigt werden.

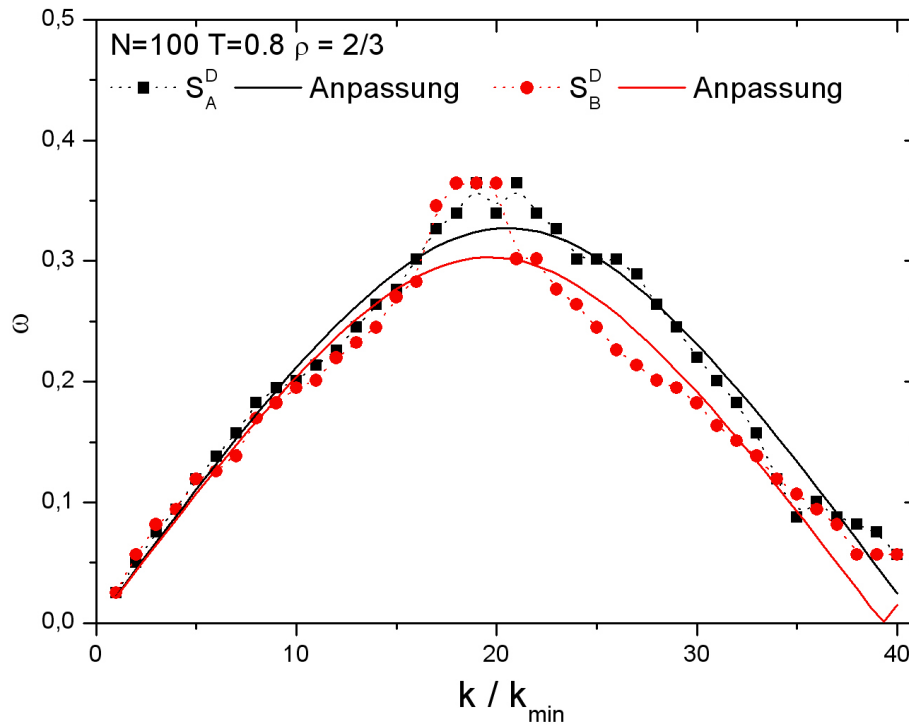


Abbildung 4.32: Aus  $S_A^D$  und  $S_B^D$  bestimmte Frequenz  $\omega$  des akustischen Zweiges der Dispersionsrelation für ein Lennard-Jones-System mit  $N = 100$ ,  $\rho = 2/3$ ,  $m_B = 4$  und  $T = 0.8$  ( $1\mathcal{D}100\mathcal{I}\mathcal{N}2/3\mathcal{T}0.8\mathcal{M}4$ )

Das untersuchte System hat eine Dichte von  $\rho = 2/3$  und eine Temperatur von  $T = 0.8$ . Damit ist sichergestellt, daß sich die Teilchen größtenteils verteilt im System aufhalten, und nur zeitweise in näherem Kontakt stehen und kurze Ketten bilden. Sowohl der dynamische Strukturfaktor, als auch die dynamischen Lyapunov-Vektor Korrelationsfunktionen zeigen im Bereich kleiner  $k$  eine gute Übereinstimmung mit einer angepaßten Dispersionsrelation. Allerdings ist die Oszillationsfrequenz weit geringer als in dichteren Systemen. Für größere  $k$  ergeben sich jedoch deutliche Abweichungen. Der dynamische Strukturfaktor weist eine verschobene Brillouinzo-

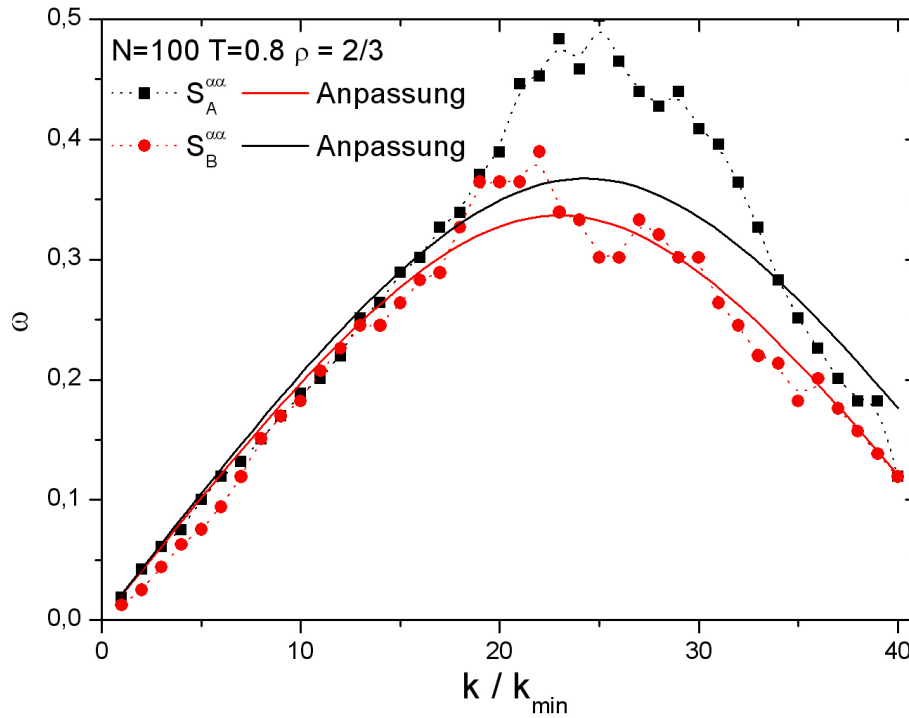


Abbildung 4.33: Aus  $S_A$  und  $S_B$  bestimmte Frequenz  $\omega$  des akustischen Zweiges der Dispersionsrelation für ein Lennard-Jones-System mit  $N = 100$ ,  $\rho = 2/3$ ,  $m_B = 4$  und  $T = 0.8$  ( $100 \times 2/3 \times 0.8 \times 4$ )

ne (bzw. einen veränderten mittleren Teilchenabstand) auf. Die vorgegebene Systemgröße und Teilchenanzahl sollte bei einer Gleichverteilung die Brillouinzonengrenze bei  $25k_{\min}$  zeigen. Die Skalierung der  $k$ -Achse mit  $k_{\min}$  muß hier nochmals betrachtet werden. Setzt man  $k_{\min} = 2\pi/L$  an, mit  $L = N \cdot a_1$  so ist bei der Brillouinzone bei  $\pi/a_2$  genau bei  $k/k_{\min} = Na_1/2a_2$  zu erwarten. Dabei ist  $a_1$  der aus der Systemgröße vorgegebene erwartete mittlere Abstand der Teilchen und  $a_2$  der experimentell bestimmte mittlere Teilchenabstand. Soll nun die Brillouinzone im Diagramm bei kleineren  $k/K_{\min}$  auftreten, so muß der mittlere Teilchenabstand im System größer als der durch das System vorgegebene Abstand sein. Dies ist natürlich nicht für alle Teilchen möglich. Wenn allerdings ein kleiner Teil der Kette geschlossen mit inneren Abständen in der Größenordnung des Potentialminimums vorliegt, so können die restlichen Teilchen einen wesentlich größeren mittleren Abstand haben. Der mittlere Abstand der aus  $S_A^D$



und  $S_B^D$  folgt ist etwa  $\alpha_2 = 3.7$  im Vergleich zu  $\alpha_1 = 3$ . geht man davon aus, daß eine Anzahl  $N_1$  der Teilchen im Abstand 2 und die restlichen Teilchen  $N_2$  im Abstand 3.7 vorliegen, so ist der Anteil der in enger Kettenform, vorliegender Teilchen in etwa 40%. Für größere  $k$ -Werte weicht der dynamische Strukturfaktor jedoch merklich von der erwarteten Form ab. Wie in Abbildung 4.33 ist für  $S_A$  und  $S_B$  die Brillouinzone in etwa an der theoretisch zu erwartenden Stelle zu finden. Der ermittelte Teilchenabstand ist  $\alpha_2 = 3.1$ . Damit wären hier nur etwa 10 Teilchen in enger Kettenformation nötig. Bei der offensichtlichen Streuung der Daten für größere  $k$  ist jedoch auch eine völlige Verteilung der Teilchen möglich. Eine weitere Möglichkeit der Interpretation legt die durch die Verdünnung erreichte schwache Kopplung der Teilchen nahe. Wie in [RKG83] ausgeführt ist, läßt sich für eine eindimensionale Kette harmonischer Oszillatoren im Fall schwacher Kopplungen, im dynamischen Strukturfaktor eine Abweichung der Dispersionsrelation für große  $k$  herleiten beziehungsweise beobachten. Die Kopplung im hier untersuchten System ist, sofern man die Federkonstante als Maß für die Kopplung ansieht, mindestens eine Größenordnung kleiner als in vergleichbaren Systemen der Dichte  $\rho = 1$ . Die dynamische Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktion scheint den Einfluß der schwachen Kopplung zumindest über einen größeren Bereich unterdrücken zu können.

Da für die Schwingungen in der dynamischen Korrelationsfunktion die Annäherung über die Phononentheorie recht erfolgreich war, soll im folgenden untersucht werden, in wieweit dieser Ansatz auch zur Erklärung der linearen Dispersion in der statischen Korrelationsfunktion nützlich ist. Ein Anhaltspunkt hierfür war schon, daß sich in der binären Kette die Dispersionsrelationen  $\lambda \sim k$  für verschiedene Massenverhältnisse sinnvoll mit derartigen Überlegungen skalieren ließen. Allerdings stellen die Exponenten  $\lambda$  die Instabilität dar, während die Dispersion von  $\omega \sim k$  auf dem stabilisierenden Einfluß des Potentials aufbaut. Allerdings gibt es bei der Lennard-Jones-Wechselwirkung auch Bereiche, in denen ein Teilchen einen destabilisierenden Einfluß vom Potential spürt. Genauer gesagt zeigt die harmonische Näherung des Potentials für Abstände oberhalb des Wendepunktes im Potential ein negatives Vorzeichen, was in der zugrundeliegenden Differentialgleichung den Charakter der Gleichung vom oszillatorischen zum divergenten (exponentiellen) Verhalten ändert. Es ist daher als erste Vermutung anzunehmen, daß die Dispersion  $\lambda \sim k$  auf den Abschnitten der Dynamik beruht, in denen die Teilchen in diesen Bereichen des Potentials bewegt werden. Für die Bestimmung der instantanen Federkonstanten aus dem Potential wird wiederum zu jedem Zeitpunkt die dort wirkende Konstante ermittelt. Allerdings werden im Vergleich zur Bestimmung im dynamischen Fall nur negative Werte für  $C$  gemittelt. In Abbildung 4.34 sind die sich ergebenden Werte dargestellt. Zum Vergleich sind die aus den statischen Korrelationsfunktionen ermittelten Werte ebenfalls eingetragen, genauer

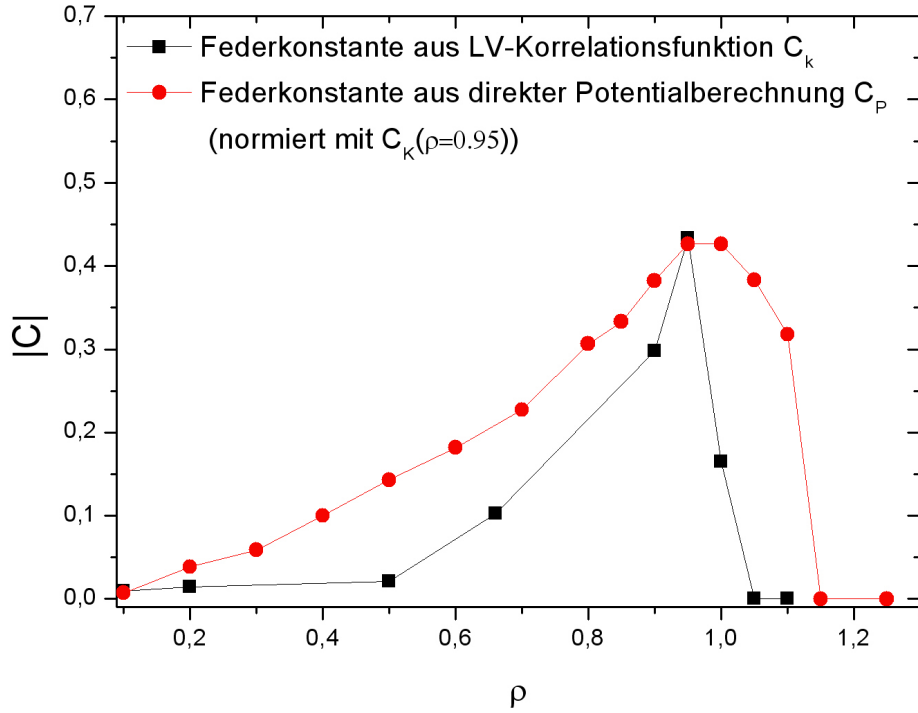


Abbildung 4.34: Aus der harmonischen Potentialnäherung sowie aus der Dispersion  $\lambda \sim k$  errechnete instantane Federkonstanten für Systeme mit  $N = 100$ ,  $\rho = 0.1 \dots 1.25$ ,  $m_B = 4$  und  $T = 0.4$ . ( $100 \times 0.1 \dots 1.25 \times 0.4 \times 4$ )

gesagt sind die Anstiege in linearer Auftragung extrahiert worden und dann, um sie mit den Federkonstanten vergleichen zu können noch quadriert worden ( $\omega = \sqrt{C} \cdot k \leftrightarrow \lambda \sim \sqrt{C}k$  wobei  $C$  die Federkonstante ist). Zunächst ist festzuhalten, daß für Systeme mit Dichten über  $\rho = 1$  kein linearer Anstieg aus der statischen Korrelationsfunktion extrahiert werden konnte, weil dieser Bereich nicht mehr sichtbar ist. Für Dichten oberhalb  $\rho = 1.1$  zeigt sich aber, daß für die vorgegebene Temperatur keine negativen Werte mehr erreicht werden, was bedeutet, daß die Positionsfluktuationen in diesen Systemen nicht groß genug, sind um einen derart großen Abstand zwischen den Teilchen hervorzubringen. Bei beiden Kurven, ist ein starker Anstieg bei Annäherung an die Dichte  $\rho = 1$  von beiden Seiten auffällig. Das Auftreten eines Maximums in diesem Bereich ist nicht verwunderlich, da der Wendepunkt im Potential bei einer Dichte von etwa  $\rho = 0.9$  der mittlere Teilchenabstand ist und dort die negative Parabel die größte

Krümmung besitzt. Interessanterweise befindet sich in dieser Region auch der Übergang von einer geordneten Kette zum so genannten "broken-chain"-Zustand ([S95]). Für abnehmende Dichte sinken die Federkonstanten wieder ab. Allerdings ist die Übereinstimmung der Federkonstanten im Gegensatz zum dynamischen Fall nur qualitativ gegeben, da die Kurven sich doch in ihrer Form deutlich unterscheiden.

Als letzte Untersuchung in diesem Abschnitt wird die Veränderung der Dispersion in Abhängigkeit des verwendeten Lyapunov-Vektors dargestellt. Wie bereits im vorherigen Abschnitt zu sehen war, verändert sich das Oberflächenprofil, wenn  $S^{\alpha\alpha}$  für verschiedene  $\alpha$  gebildet wird.

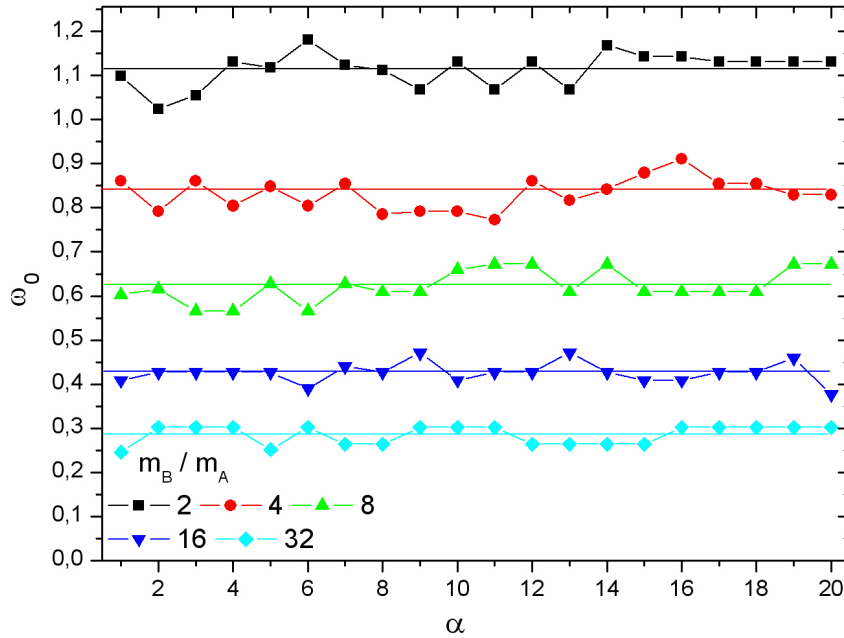


Abbildung 4.35: Ermittelte Position des akustischen Peaks aus  $S^{\alpha\alpha}_{\text{B}}$  für ein Lennard-Jones-System mit  $N = 20$ ,  $\rho = 1$ ,  $m_{\text{B}} = 4$  und  $T = 0.2$  bei  $k = 3k_{\text{min}}$ . Die waagerechten Linien kennzeichnen die erwarteten Frequenzen aus der Phononentheorie. (1D20T1T0.2M4)

In Abbildung 4.35 sind die für ein System mit 20 Teilchen bei  $\rho = 1$  und  $T = 0.2$  ermittelten Werte des akustischen Peaks bei  $k = 3k_{\text{min}}$  dargestellt. Es wurde also für jeden Lyapunov-Exponent  $\lambda$  die dynamische Korrelationsfunktion gebildet und die Position des ersten von  $\omega = 0$  verschiedenen Peaks bestimmt. Die waagerechten Linien wurden aus der Anpassung der Dispersionsrelation ermittelt und stellen die erwarteten Frequenzen dar. Es ist gut ersicht-

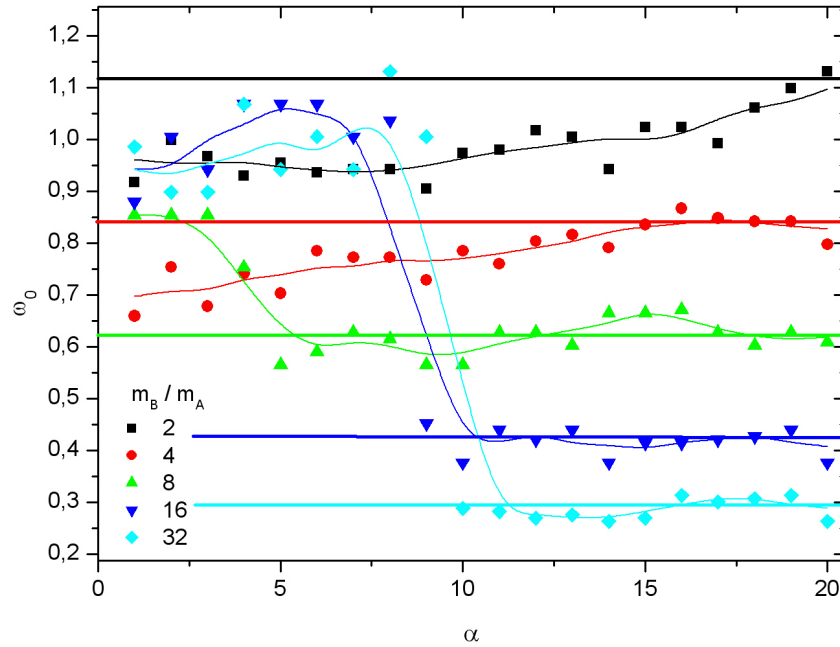


Abbildung 4.36: Ermittelte Position des akustischen Peaks aus  $S_A^{\alpha\alpha}$  für ein Lennard-Jones-System mit  $N = 20$ ,  $\rho = 1$ ,  $m_B = 4$  und  $T = 0.2$  bei  $k = 3k_{\min}$ . Die waagerechten Linien kennzeichnen die erwarteten Frequenzen aus der Phononentheorie. (1D20LN1T0.2M4)

lich, daß für die Korrelationsfunktion der schweren Teilchen die ermittelten Positionen für alle Exponenten gut zur Vorhersage passen. Allerdings nehmen für größere  $\lambda$  die Schwankungen zu. Die Korrelationsfunktionen der leichten Teilchensorte hingegen zeigen ein anderes Verhalten. In Abbildung 4.36 sind die Ergebnisse von  $S^{\alpha\alpha}$  des gleichen Systems dargestellt. Nur für die Exponenten nahe der 0 sind die ermittelten Positionen in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen. Neben den offensichtlich erhöhten Schwankungen zeigt sich für große Massenverhältnisse ( $m_B \geq 8$ ) ein auffälliger "Sprung" in den ermittelten Frequenzen. Dies bedeutet hier jedoch nur, daß die Intensität des akustischen Peaks so klein wird, so daß er im Hintergrund eines weiteren Peaks verschwindet, genauer gesagt in dem schon erwähnten mittleren Peak. Dieser scheint für alle  $\lambda$  vorhanden zu sein und insbesondere für große  $\lambda$  das Spektrum zu bestimmen. Da insbesondere die Ergebnisse für  $S_A^{\alpha\alpha}$  offenbar noch sehr schwankend sind, wurde eine gleichartige Untersuchung für ein System gleicher Parameter, aber 100 Teilchen vorgenommen.

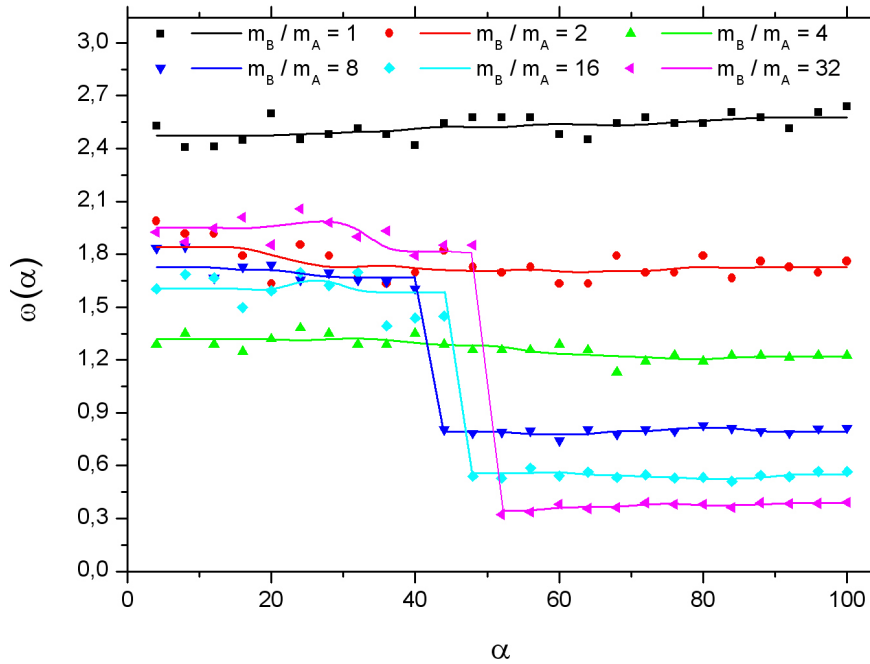


Abbildung 4.37: Ermittelte Position des akustischen Peaks aus  $S_A^{\alpha\alpha}$  für ein Lennard-Jones-System mit  $N = 100$ ,  $\rho = 1$ ,  $m_B = 4$  und  $T = 0.2$  bei  $k = 25k_{\min}$ . ( $1\mathcal{Q}2\mathcal{O}\mathcal{T}\mathcal{R}1\mathcal{T}0.2\mathcal{M}4$ )

Das Ergebnis ist in Abbildung 4.37 dargestellt. Durch die größere Teilchenanzahl (und verlängerte Integrationszeit) wird die Position der Peaks offenbar deutlich verbessert. Die ermittelten Frequenzen stimmen für große  $\alpha$  (kleine  $\lambda$ ) mit den erwarteten Frequenzen des akustischen Bandes überein. Etwa in der Mitte des Spektrums ergibt sich ein Sprung zu dem genannten mittleren Peak. Die Bestimmung des Sprungs hängt jedoch von der Genauigkeit / dem Hintergrundrauschen ab. Da die Intensität des akustischen Peaks kontinuierlich abnimmt, kann nicht entschieden werden, ob dieser wirklich verschwindet, oder ob seine Intensität nur sehr klein und damit unbeobachtbar wird. Es zeigt sich jedoch, daß für größere Massenverhältnisse der Sprung immer mehr zur Mitte des Spektrums tendiert. Ein ähnlicher Effekt wurde für Systeme binärer gekoppelter Abbildungen (coupled map lattices) gefunden. In [YR07] wird ab einem bestimmten Massenverhältnis eine Aufspaltung des Lyapunov-Spektrums beobachtet. Weiterhin kann gezeigt werden, daß die jeweiligen Teile des Spektrums zu akustischen beziehungsweise optischen Zweigen korrespondieren, in dem die zugehörigen Lyapunov-Vektoren untersucht werden. In den hier untersuchten Lennard-Jones-Systemen tritt ein solcher Sprung im Spektrum nicht

auf, wie man an den gezeigten Spektren im Abschnitt 4.2.1 erkennen konnte. Die Hälfte des Spektrums der kleineren Exponenten gehört nach [YR07] zu den akustischen Anregungen im System. Daher ist der Sprung der Peakpositionen in  $S_A^{\alpha\alpha}$  in der Mitte des Lyapunov-Spektrums vermutlich ein Resultat dieses Zusammenhanges.

### 4.2.3 Zusammenfassung der 1D-Ergebnisse

Die Untersuchung der eindimensionalen Lennard-Jones-Flüssigkeiten mit Hilfe der Lyapunov-Vektor Korrelationsfunktionen hat einige interessante Ergebnisse hervorgebracht. Die wesentlichen Punkte sind:

- Durch die binäre Anordnung von Massen wird in Systemen hoher Dichte im Lyapunov Spektrum eine Separation von Zeitskalen sichtbar, die mit zunehmendem Massenverhältnis verstärkt wird.
- Für Systeme geringerer Dichte wird die Separation durch vergrößerte Massenverhältnisse reduziert.
- Es ist anzunehmen, daß für jedes System mit fester Dichte ein Massenverhältnis existiert, das die Form des Lyapunov-Spektrums für die monoatomare Kette (bis auf einen Skalierungsfaktor) reproduziert.
- Im Gegensatz zu den Systemen in [YR07] ist eine Aufspaltung des Lyapunov Spektrums für die Lennard-Jones-Flüssigkeiten nicht beobachtbar.
- Wie in [YR06a] vorhergesagt, zeigt sich für kleine  $k$  eine Dispersion  $\lambda \sim k_{\max}^\gamma$  in den statischen Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktionen.
- Die Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß für die Lennard-Jones-Systeme  $\gamma = 1$  ist. Die Untersuchungen in [YR05] bestimmten diesen Wert noch zu 1.2.
- Die so gefundene lineare Dispersion  $\lambda \sim k_{\max}$  zeigt, daß der Bereich kleiner  $\lambda$  offenbar durch reguläre den Phononen ähnliche kollektive Anregungen im System dominiert ist.
- Die Dispersionsrelation ist für alle untersuchten Massenverhältnisse vorhanden. Eine Skalierung der Lyapunov-Spektren mit Ergebnissen aus der Phonentheorie [K05] unter der Annahme, daß die Lyapunov-Exponenten charakteristische Zeitskalen repräsentieren, liefert einen Datenkollaps auf eine Referenzkurve für alle Massenverhältnisse.

- Ein Vergleich der Federkonstanten aus der statischen Korrelationsfunktion und den instantan ermittelten Konstanten liefert eine qualitative Übereinstimmung in der Abhängigkeit von der Teilchendichte.
- Der Bereich größter Instabilität (größte Anstiege in  $S^{\alpha\alpha}(\lambda, k)$ ) befindet sich am Übergang der Kette zum "broken-chain" Zustand ([S95]).
- In  $S^D(\lambda, k)$  wird durch die Trennung der Korrelation in  $S_A^D$  und  $S_B^D$  sichtbar, daß die jeweiligen Teilchensorten bestimmte Bereiche in  $S^D$  hervorheben. Die leichten Teilchen betonen den Bereich großer  $\lambda$  und die schweren Teilchen den Bereich kleiner  $\lambda$ .
- Die dynamischen Korrelationsfunktionen  $S^D(\omega, k)$  und  $S^{\alpha\alpha}(\omega, k)$  (für  $\alpha$  mit  $\lambda(\alpha) \approx 0$ ) zeigen große Gemeinsamkeiten mit Ergebnissen für harmonischen Ketten.
- Anpassungen mit der Phononentheorie zeigen sehr gute Übereinstimmung für einen großen Parameterbereich. Für Systeme höherer Dichte als  $\rho = 1$  sind zusätzliche Strukturen in  $S^{\alpha\alpha}(\omega, k)$  zu erkennen. Geringe Dichten zeigen nur in  $S^{\alpha\alpha}(\omega, k)$  das phononische Verhalten.
- Der Vergleich der instantanen Federkonstanten mit den aus den dynamischen Korrelationsfunktionen ermittelten Werten liefert eine sehr gute Übereinstimmung für hohe Dichten (um  $\rho = 1$ ).
- Wie auch in  $S^D(\lambda, k)$ , ist in  $S^{\alpha\alpha}(\omega, k)$  die Betonung einzelner Bereiche für die jeweiligen Teilchensorten erkennbar. Während  $S_A$  den optischen Dispersionszweig hervorhebt, wird mit  $S_B$  der akustische Zweig stärker ausgeprägt.
- Für große  $k$  wird die Dispersion durch die Anharmonizität der Wechselwirkung verwaschen und die Periodenlänge in  $k$  (bzw. die Brillouinzonengrenzen) vergrößert. Ein ähnlicher Effekt tritt auch bei geringeren Dichten auf, nur daß hier die Zonengrenze zu kleineren  $k$  verschoben scheint.
- Die Dispersionsrelation verändert ihren Aufbau, wenn  $S^{\alpha\alpha}(\omega, k)$  für  $\alpha$  der größeren Lyapunov-Exponenten gebildet wird. Es zeigt sich, daß für große Massenverhältnisse der akustische Zweig für das obere Viertel des Lyapunov-Spektrums in  $S_A^{\alpha\alpha}$  nicht mehr beobachtet werden kann.
- Im Gegensatz dazu ist auch für kleine  $\alpha$  der akustische Zweig in  $S_B^{\alpha\alpha}$  stets beobachtbar.

## 4.3 2D-LJ-Systeme

Durch die Erweiterung der Simulation auf zweidimensionale Systeme wird eine wesentliche Eigenschaft im Vergleich zu den eindimensionalen Systemen bewirkt. Auf Grund des Wechselwirkungspotentials können die Teilchen einander nicht durchdringen. In einer Dimension ergibt sich damit ein konfigurationstabiles System. Das bedeutet, daß jede vorgegebene Anordnung (die Abfolge der Teilchensorten) für alle Zeiten erhalten bleibt. In zwei Dimensionen ist es den Teilchen hingegen möglich, einander zu umgehen und so neue Konfigurationen zu erreichen. Bei hinreichend großen Temperaturen kann prinzipiell jede mögliche Konfiguration erreicht werden. Bei niedrigen Temperaturen hingegen kann, falls das System zum Beispiel einen Glasübergang vollzogen hat, die erreichte Konfiguration nicht mehr (oder nur für sehr große Zeiten) verändert werden. Unter Annahme der Ergodizität [EP08] sollte selbst in diesem Fall jeweils eine einzelne Simulation für einen Parametersatz zur vollständigen Untersuchung ausreichen. Jedoch sind die in Simulationen zugänglichen Zeiten stets endlich, und daher müssen für aussagekräftige Ergebnisse stets mehrere Systeme mit gleichem Parametersatz, aber veränderter Startkonfiguration gemittelt werden. Im Gegensatz zu Systemen mit Hartkugelpotential bleibt für die Lennard-Jones-Systeme die Ergodizität stets erhalten [EP08].

Im folgenden Abschnitt werden die Untersuchungen hinsichtlich der Bestimmung des Lyapunov-Spektrums dargestellt. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der Bestimmung einer geeigneten Reorthogonalisierungszeit. Zudem wird kurz dargestellt, welche Abweichungen eine ungeeignete Wahl hervorbringt. Nachfolgend werden die Systeme mit Hilfe der mittleren quadratischen Verschiebung (MSD) charakterisiert und Vorhersagen für die anschließenden Untersuchungen mit den verschiedenen Korrelationsfunktionen gemacht. Die Ergebnisse aus den dynamischen Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktionen bilden den Abschluß dieses Kapitels.

### 4.3.1 Konvergenz der Lyapunov Spektren

Wie in Abschnitt 4.2.1 erwähnt, ist das Lyapunov Spektrum eine der ersten untersuchten Größen in den durchgeführten Simulationen. Im Gegensatz zur mathematischen Theorie ist es allerdings in den Simulationen nicht möglich, jede beliebige Zeitspanne zwischen den Orthogonalisierungen zu verwenden. Die richtige Balance zwischen Simulationszeit und Reorthogonalisierungszeit zu finden, ist nicht immer einfach. Durch die begrenzte Genauigkeit der verwendeten Rechner muß verhindert werden, daß die Vektoren zu große oder zu kleine Beträge erreichen und damit die Exponenten falsch bestimmt werden. Dabei sind zwei Extreme zu unterscheiden: Wenn die Reorthogonalisierung viel zu oft vorgenommen wird, sind die Vektoren nur marginal in die

---



jeweiligen Expansionsrichtungen gestreckt/gestaucht worden. Damit haben viele der ersten Exponenten ungefähr die gleiche Expansionsrate, und wenn die Rechengenauigkeit erreicht wird, fallen die Exponenten stark ab. Wenn die Periode hingegen viel zu groß gewählt ist, können die ersten Exponenten noch gut berechnet werden, aber nachfolgende Vektoren werden sich nur noch marginal voneinander unterscheiden, da bei der Projektion durch den Orthogonalisierungsalgorithmus die anderen Richtungen durch die Rechengenauigkeit nicht genau bestimmt werden können.

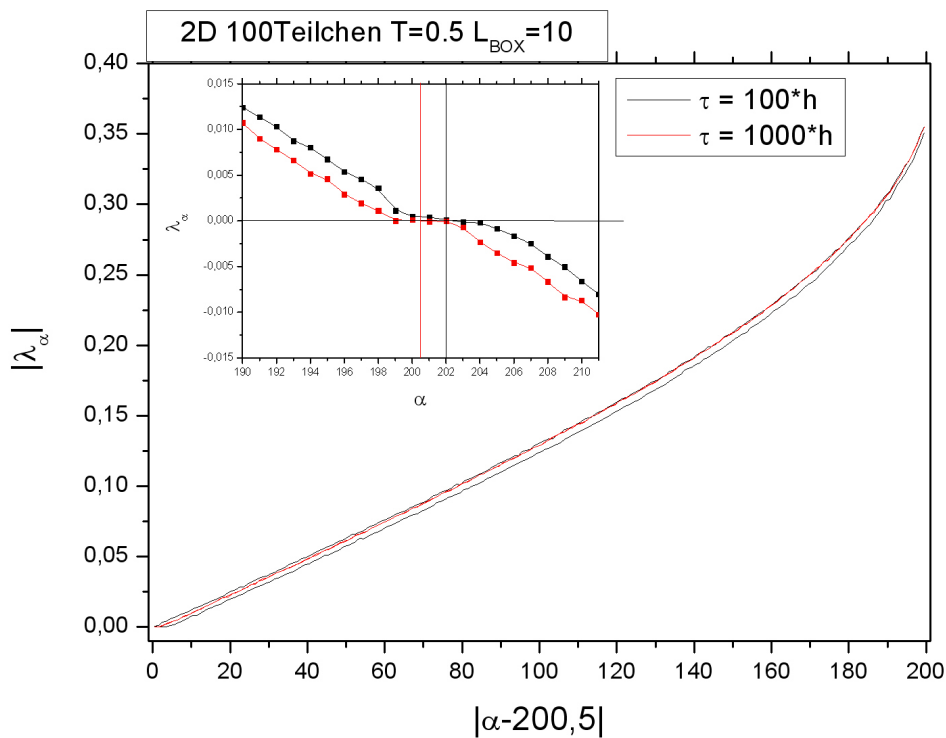


Abbildung 4.38: Lyapunov Spektrum für ein 2D Lennard-Jones-System mit zwei unterschiedlichen Reorthogonalisierungsperioden. Die Zeitschrittweite in der Integration ist  $h = 10^{-3} \cdot (2D100TR1T0.5E - 3)$

Allerdings sind diese beiden Extreme sehr unwahrscheinlich. Viel wahrscheinlicher ist es, daß die Orthogonalisierungsperiode mäßig von der optimalen Periode abweicht. Genauer gesagt gibt es einen Bereich, in dem das Lyapunov-Spektrum nicht von der Wahl der Periode abhängt. Weicht man von diesem Bereich ab, so treten im wesentlichen zwei Abweichungen im Laypunov

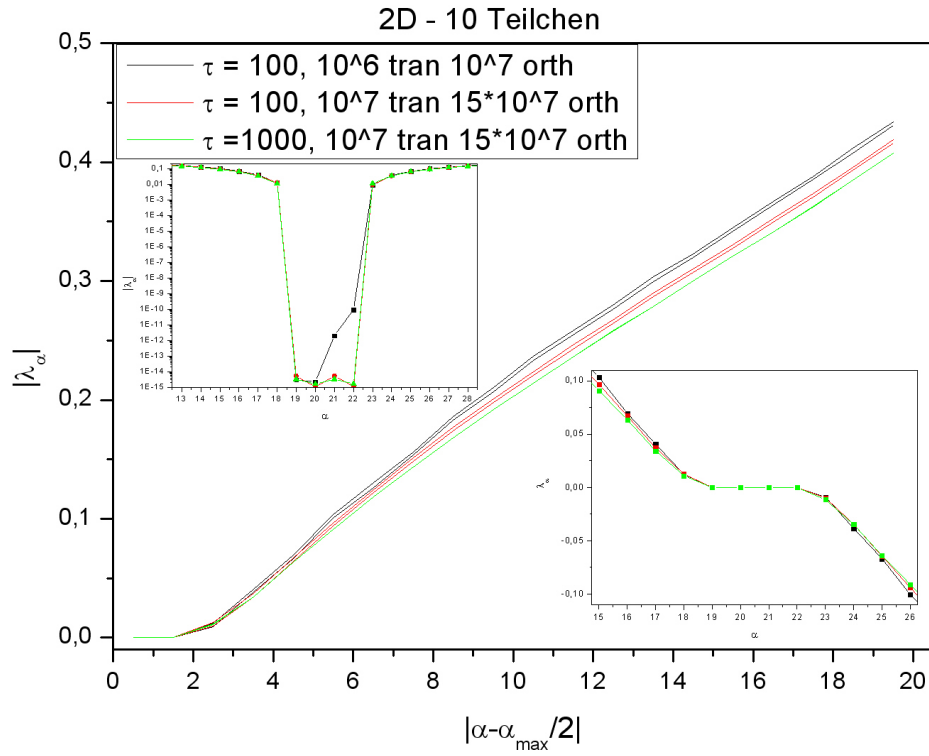


Abbildung 4.39: Lyapunov Spektrum für ein 2D Lennard-Jones-System für unterschiedliche Simulationslängen und verschiedene Reorthogonalisierungsperioden. Die Zeitschrittweite in der Integration ist  $h = 10^{-3} \cdot (2D_{10} \mathfrak{T} \mathfrak{R} 1 \mathfrak{T} 0.5 \mathfrak{E} - 3)$

Spektrum auf. Zum einen eine Verletzung der symplektischen Struktur (der Symmetriepunkt des Spektrums wird in Richtung größerer  $\alpha$  verschoben), zum anderen können der positive und der negative Teil des Spektrums vom Betrag der Exponenten unterschiedlich sein.

Wie man in Abbildung 4.38 erkennen kann, wird bei einer Reorthogonalisierung aller 100 Zeitschritte das Lyapunov-Spektrum fehlerhaft bestimmt. Der Symmetriepunkt des Spektrums sollte genau in der Mitte (also bei  $\alpha = 200,5$ ) liegen. Er ist jedoch auf etwa  $\alpha = 202$  verschoben. Man könnte annehmen, daß für längere Simulationszeit dieser Fehler verschwinden wird. Dem ist allerdings nicht so, wie in Abbildung 4.39 dargestellt ist. Man erkennt, daß für längere Simulationszeit das Spektrum zwar in Richtung der richtigen Form verschoben wird, aber immer noch vom Betrag her unterschiedliche Spektrenhälften erhalten bleiben. Die durch die Translationsinvarianz und die Impulserhaltung implizierten  $\lambda = 0$  Exponenten sind jedoch

gut erkennbar. Die Exponenten, die für die Energieerhaltung und die Zeitinvarianz gegeben sind, sind allerdings (wie auch im Fall der eindimensionalen Systeme) wesentlich schlechter ermittelt. Wählt man die Orthogonalisierungsperiode jedoch richtig, so ist das Spektrum symmetrisch. Wichtig ist jedoch, daß für die Korrelationsfunktionsuntersuchungen diese Art der Abweichungen wahrscheinlich nur eine untergeordnete Rolle spielen. Da die Exponenten nahe der 0-Exponenten sich im Betrag am wenigsten unterscheiden, ist anzunehmen, daß die zugehörigen Lyapunov-Vektoren (und damit auch die Korrelation derer) auch für nicht ganz optimale Orthogonalisierungsperioden verlässliche Werte liefern.

### 4.3.2 Monoatomares LJ-Gas

Zunächst wurden zum Vergleich für die späteren diatomaren Systeme monoatomare Lennard-Jones-Flüssigkeiten simuliert. Besonderes Augenmerk lag hierbei auf der Veränderung der aus den dynamischen Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktionen erhaltenen Frequenzen in Abhängigkeit der Temperatur. In Abschnitt 3.3 wurden die Korrelationsfunktionen für den zweidimensionalen Fall bereitgestellt. Die Systemgröße ist in den weiteren Berechnungen  $L_{\text{Box}} = 10$  und die Teilchenanzahl  $N = 100$ , damit ist die Teilchendichte  $\rho = 1$ . Dadurch ist sichergestellt, daß für kleine Temperaturen das gesamte System nicht als kleiner Cluster in einer großen Simulationsbox bewegt, sondern immer noch wie ein ausgedehntes System wirkt. In Abbildung 4.40 sind die aus den dynamischen Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktionen extrahierten Dispersionsrelationen von  $\omega(\mathbf{k})$  in ihrer Temperaturabhängigkeit dargestellt. In der gewählten Darstellung ist die Brillouinzone bei etwa  $3.8 * 2^{(1/2)} * k_{\text{min}}$ . Da die Datenpunkte für Vektoren in Vielfachen eines Vektors der Form  $\vec{k} = \begin{pmatrix} k_{\text{min}} \\ k_{\text{min}} \end{pmatrix}$  sind, ergibt sich der mittlere Teilchenabstand  $a$  mit  $L_{\text{box}} = 10$  zu  $a \approx 1.06$ , was etwas geringer als der Potentialminimumsabstand ist. Ermittelt man die effektiven Federkonstanten nach dem selben Verfahren wie im eindimensionalen Fall, so ergibt sich ein Bereich zwischen  $C \approx 5.3$  und  $C \approx 6.2$ . Es ist auffällig, daß die absolute Größe der Federkonstanten für kleine Temperaturen deutlich über den aus dem eindimensionalen Fall für  $\rho = 1$  ermittelten liegen. Das ist nicht verwunderlich, da der mittlere Teilchenabstand mit 1.06 ungefähr einem System der Dichte  $\rho_{\text{1D}} = 1.05$  entspräche. In diesem Fall sind die Federkonstanten im eindimensionalen ebenfalls wesentlich größer als für  $\rho = 1$ . Man erkennt ebenso, daß im Vergleich zum monoatomaren Fall die Steigerung der Federkonstante mit der Temperatur nicht so erheblich ist wie im eindimensionalen Fall. Das liegt vermutlich zum Großteil darin begründet, daß die Teilchen durch die zur Verfügung stehende zweite Dimension dem abstoßenden Bereich des Wechselwirkungspotentials ausweichen können. Im nachfolgenden Abschnitt für den diatomaren Fall, ist in Abbildung 4.44 der genaue Verlauf der effektiven Federkonstanten

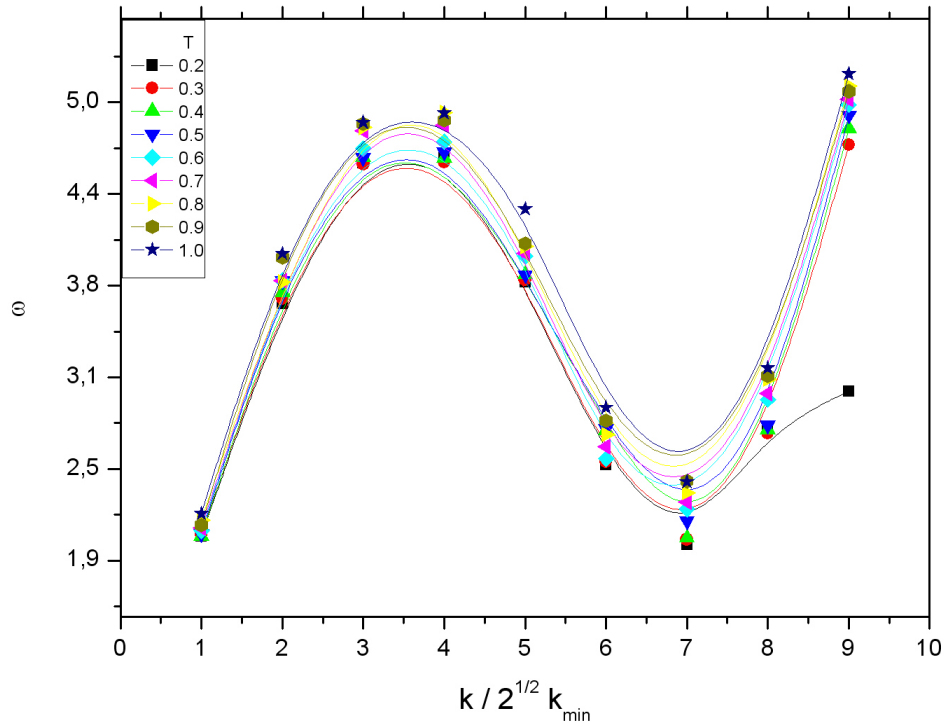


Abbildung 4.40: Dispersion  $\omega(k)$  für zweidimensionale Lennard-Jones-Systeme mit Teilchendichte  $\rho = 1$  und Temperaturen zwischen  $T = 0.2 \cdots 1$ . (Abtragung über  $k$ )

als Vergleichsgröße enthalten.

Abbildung 4.41 zeigt die Änderung der Frequenzen in Abhängigkeit der Temperatur für die verschiedenen  $k$ -Werte in den monoatomaren Systemen der Dichte  $\rho = 1$ . Für alle  $k$  erhöhen sich die Frequenzen monoton für steigende Temperaturen. In der linken oberen Ecke des Diagramms ist die relative mittlere Erhöhung über alle  $k$ -Werte aufgetragen. Man erkennt, daß im Mittel die Frequenzen mit einer quadratischen Funktion von der Temperatur abhängen. Im Gegensatz zu der diatomaren Mischung ([EP08]), sind die monoatomaren Systeme nicht zu einem Glasübergang fähig. Somit gibt es auch keine ausgezeichneten Punkte im Diagramm, die auf einen Phasenübergang in dem Temperaturbereich hinwiesen. Diese Feststellung / Beobachtung wird im nachfolgenden Abschnitt besonders wichtig sein.

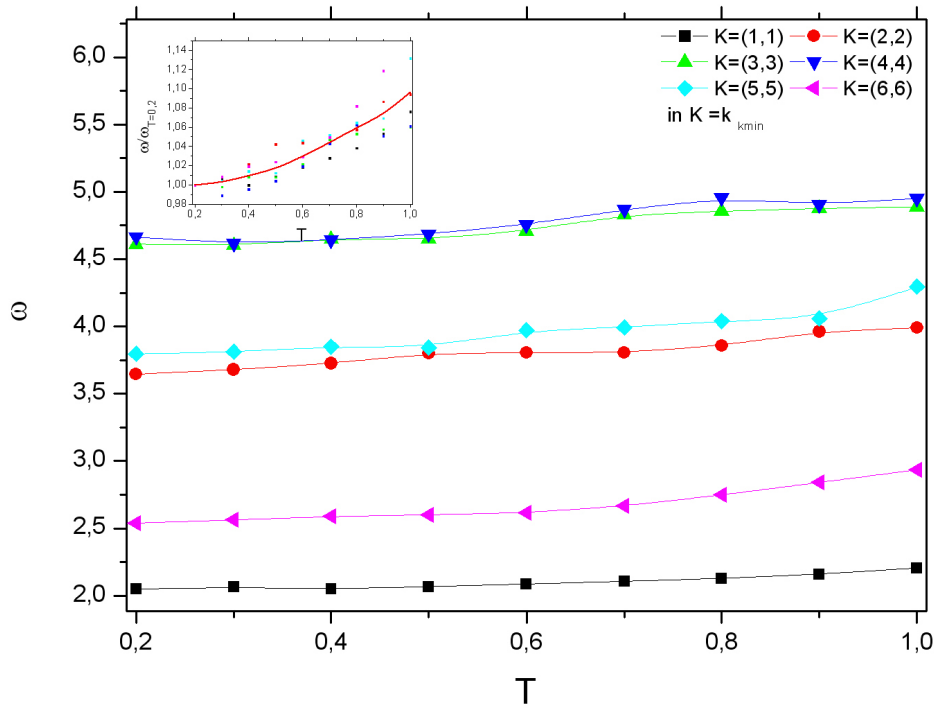


Abbildung 4.41:  $\omega(T)$  für zweidimensionale Lennard-Jones-Systeme mit Teilchendichte  $\rho = 1$  und Temperaturen zwischen  $T = 0.2 \cdots 1$ . (Abtragung über  $T$ )

### 4.3.3 Diatomares LJ-Gas

Im Gegensatz zu den untersuchten eindimensionalen Lennard-Jones-Systemen werden in den zweidimensionalen Systemen die Teilchen nicht durch unterschiedliche Masse sondern durch ein unterschiedliches Potential in zwei Gruppen eingeteilt. Bereits in Abschnitt 3.1.1 wurde das Wechselwirkungspotential zwischen den Teilchen dargestellt und zur Ableitung der Bewegungsgleichungen genutzt. Für ein System unterschiedlicher Teilchen ergibt sich ein verallgemeinertes Lennard-Jones-Potential:

$$\begin{aligned}
 V(x) &= 4\epsilon_{AB} \left[ \left( \frac{\sigma_{AB}}{x} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{AB}}{x} \right)^6 \right] - V_c \\
 V_c &= 4\epsilon_{AB} \left[ \left( \frac{\sigma_{AB}}{x_c} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{AB}}{x_c} \right)^6 \right].
 \end{aligned} \tag{4.9}$$

Dabei sind  $\sigma_{AB}$  und  $\epsilon_{AB}$  für die Wechselwirkung eines Teilchenpaares festgelegte Konstanten. Im vorliegenden Fall eines binären Systems gibt es derer jeweils drei. Also die Wechselwirkung der Teilchensorte A untereinander hat die Konstanten  $\sigma_{AA}$  und  $\epsilon_{AA}$ . Analog sind für die Teilchensorte B die Konstanten  $\sigma_{BB}$  und  $\epsilon_{BB}$ . Und schließlich ist bei einem gemischten Teilchenpaar  $\sigma_{AB}$  und  $\epsilon_{AB}$  der Parameterersatz. Damit wird für jede Konstellation der angestrebte (Gleichgewichts-)Abstand ( $\sigma$ ) und der Energiegewinn / die Bindungsstärke  $\epsilon$  festgelegt. Für ein einkomponentiges System ist der energetisch günstigste Zustand ein Kristallgitter mit hexagonaler Struktur. Für ein binäres System ist der Grundzustand im allgemeinen nicht a priori angebbar. In vielen Fällen wird sich ein glasartiger Zustand ergeben, wenn sich das System unterhalb einer kritischen Temperatur befindet. Der hier verwendete Parametersatz ist:

Parameter	A + A	A + B	B + B
$\epsilon$	1	1.5	0.5
$\sigma$	1	0.8	0.85

Tabelle 4.1: Wechselwirkungsparameter für die binären Lennard-Jones-Systeme

Die Parameter sind aus ([KA95a, KA95b]) übernommen. Die Werte wurde durch eine Anpassung des Lennard-Jones-Potentials an die aus ([WS85]) bekannten Werte für einen System mit "weichen Kugeln" (Wechselwirkung durch das WCA-Potential) ermittelt. Die am weitesten verbreitete Mischung aus A und B Teilchen dieser Art eine 80 A und 20 B Teilchen auf 100 Teilchen ([EN91]), was mit den obigen Wechselwirkungsparametern zur Simulation von amorphen  $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$  genutzt wurde. Dabei wird vor allem die Eigenschaft verwendet, daß in diesem System für fast alle Startkonfigurationen eine Kristallisation vermieden wird. Wie bereits erwähnt, sind zweidimensionale Systeme mit mindestens zwei Teilchensorten und Lennard-Jones-Wechselwirkung, in der Lage einen Glasübergang zu zeigen ([EP08]). Trotz allem ist eine kristalline Phase in einer binären Lennard-Jones-Flüssigkeit mit diesen Eigenschaften denkbar. Jedoch sind diese Zustände aus der ungeordneten Phase praktisch unmöglich zu erreichen ([MH01]). Im Gegensatz dazu hatte der Parametersatz in ([EN91]) noch die Eigenschaft bei niedrigen Temperaturen häufig zu einer (in der Untersuchung des Glasüberganges unerwünschten) Kristallisation zu führen.

Zunächst ist in Abbildung 4.42 wiederum die Dispersionsreaktion für ein System der Teilchendichte  $\rho = 1$  dargestellt. Es zeigt sich wie auch im monoatomaren Fall wiederum ein typischer Verlauf von  $\omega(\mathbf{k})$ . Allerdings kann man deutlich erkennen, daß für die beiden niedrigsten Temperaturen  $T = 0.2 / 0.3$  die Dispersionszweige nahezu identisch sind. Die Brillouinzonengrenze

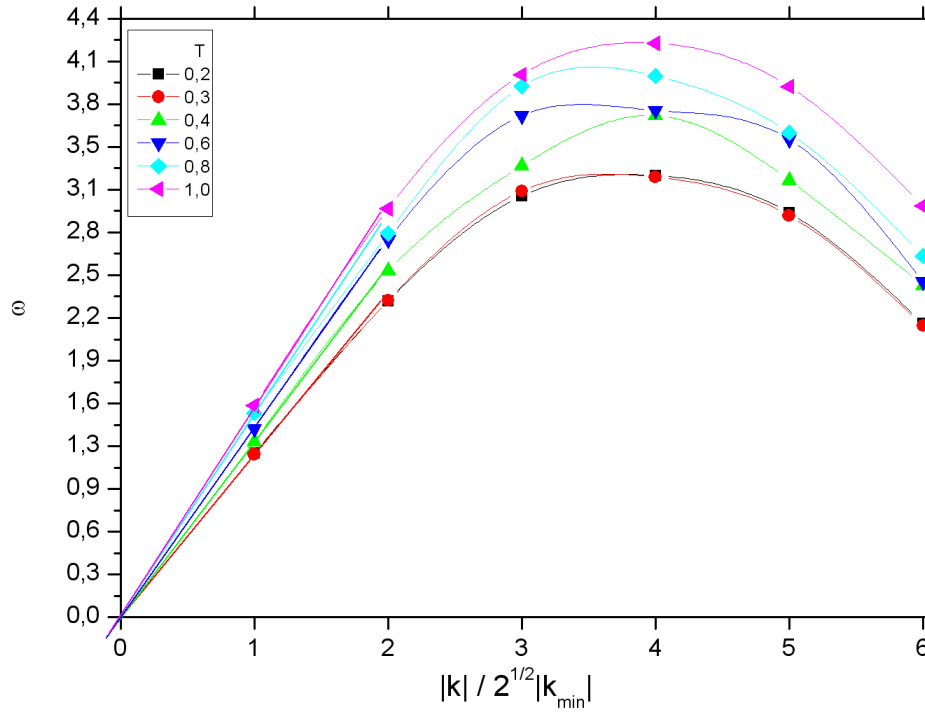


Abbildung 4.42: Dispersion  $\omega(T, k)$  für zweidimensionale Lennard-Jones-Systeme mit Teilchendichte  $\rho = 1$  und Temperaturen zwischen  $T = 0.2 \cdots 1$ . (Abtragung über  $k$ )

des Systems ist bei etwa  $3.9 \cdot 2^{1/2} k_{\min}$ , was einem mittleren Teilchenabstand von  $a_{\text{dia}} \approx 1.10$  entspricht. Die Vergrößerung des mittleren Abstandes läßt sich aus einfachen Überlegungen schlußfolgern. Da die Potentialminima nun von der Teilchensorte abhängig sind, gibt es je nach Paarung verschiedene "Teilchengrößen" beziehungsweise unterschiedliche Raumansprüche. Wenn zum Beispiel im hier ungünstigsten (und auch unwahrscheinlichsten) Fall, alle Teilchen der Sorte A getrennt von den Teilchen der Sorte B wären, und diese nur untereinander wechselwirkten, so nähme das so gebildete System nur ca. 95% der Fläche der monoatomaren Systems ein. Genauer gesagt geht man davon aus, daß das System auf Grund der Teilchenzahlverhältnisse aus Vielfachen von je vier Teilen der Größe  $\pi \cdot r_{AA}^2$  und je einem Teil der Größe  $\pi \cdot r_{BB}^2$  besteht, im Vergleich zu dem monoatomaren Fall, der aus fünf Teilen der Größe  $\pi \cdot r_{AA}^2$  zusammengesetzt ist. Das Verhältnis beider sind eben jene 95%. Wesentlich realistischer ist die Annahme, daß die 20% der Teilchensorte B im System derart gut verteilt sind, daß keine B – B

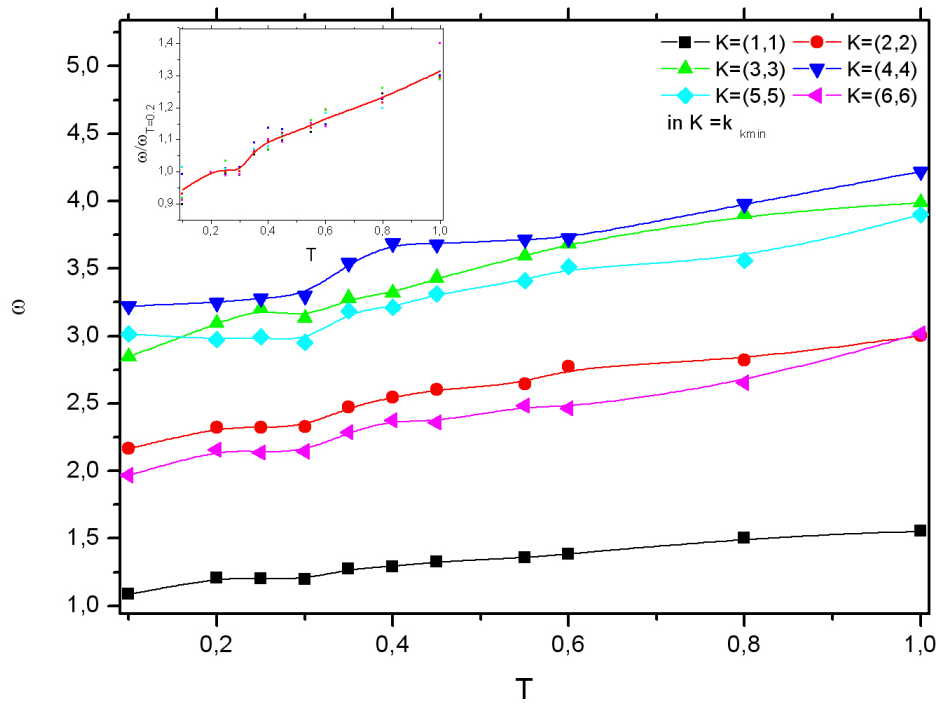


Abbildung 4.43:  $\omega(T, k)$  für zweidimensionale Lennard-Jones-Systeme mit Teilchendichte  $\rho = 1$  und Temperaturen zwischen  $T = 0.2 \cdots 1$ . (Abtragung über  $T$ )

Wechselwirkung besteht und das System in vier Teile mit Wechselwirkungsreichweite  $r_{AA}$  und einem Teil mit  $r_{AB}$  zerfällt. Das so gebildete System benötigt nur rund **92.8%** der Fläche des monoatomaren Vergleichsystems. Im Umkehrschluß hat also das diatomare System im Durchschnitt einen um etwa 4% größeren mittleren Teilchenabstand. Somit müßte sich  $\alpha_{\text{dia}} \approx 1.10$  ergeben. Im Rahmen der Genauigkeit der Auflösung der  $k$ -Werte stimmt dies recht genau mit der Beobachtung überein.

In Abbildung 4.43 ist das Pendant zu Abbildung 4.41 dargestellt. Zunächst ist wiederum der graduelle Anstieg der Frequenzen mit der Temperatur erkennbar. Jedoch gibt es für Temperaturen zwischen  $T = 0.15 \cdots 0.3$  einen Bereich, in dem die Frequenzen kaum oder gar nicht zunehmen. Bei etwa  $T = 0.4$  zeigt sich dann eine rapide Zunahme um etwa 10% in der Frequenz. Für noch größere Temperaturen nimmt die Frequenz dann monoton zu. Es ist allerdings im Vergleich zu den monoatomaren Systemen auffällig, daß im selben Temperaturbereich etwa 30% Erhöhung erreicht wird, während dort nur etwa 10% zu verzeichnen waren. Das kleine



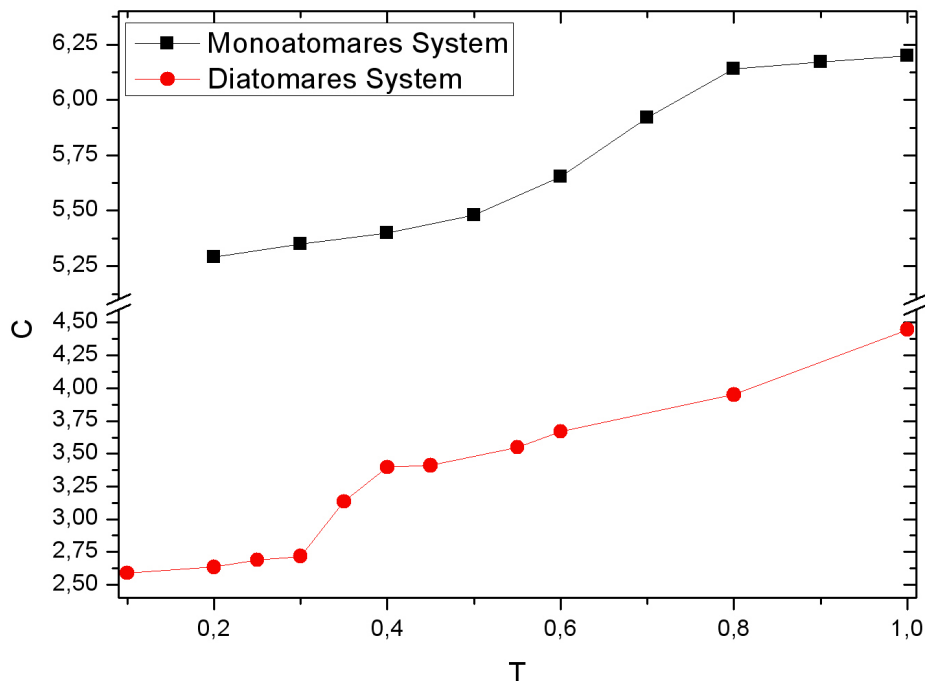


Abbildung 4.44: Experimentell bestimmte Federkonstante  $C(T)$  für zweidimensionale Lennard-Jones-Systeme mit Teilchendichte  $\rho = 1$  und Temperaturen zwischen  $T = 0.2 \dots 1$ .

eingebettete Diagramm zeigt wiederum die Mittelung der Zunahme der Frequenzen über alle  $k$  bei zunehmender Temperatur.

Deutlicher zeigt sich dieses Verhalten, wenn man wiederum die effektiven Federkonstanten berechnet. Dabei wurde angenommen, daß die  $B - B$  Wechselwirkung im Vergleich zum Auftreten der  $A - A$  und  $A - B$  Wechselwirkung selten vorkommt und damit für die erste Näherung vernachlässigbar ist. Die beiden übrigen Wechselwirkungen haben zwar unterschiedliche  $\sigma$  und  $\epsilon$ ; berechnet man aber die quadratische Näherung um die jeweilige Ruhelage stellt man fest, daß  $\epsilon_{AA} \cdot \sigma_{AA}^2 \approx \epsilon_{AB} \cdot \sigma_{AB}^2$  (genauer  $1 \approx 0.96$ ). Damit ist die Federkonstante für Oszillationen um die Ruhelagen fast identisch für beide Paarungen. Es wird daher in der Berechnung der Federkonstante aus der Phononentheorie der Einfachheit halber von einem monoatomaren System ausgegangen. In Abbildung 4.44 sind die ermittelten Werte dargestellt. Zum Vergleich sind die aus dem monoatomaren System berechneten Federkonstanten eingetragen. Der Sprung

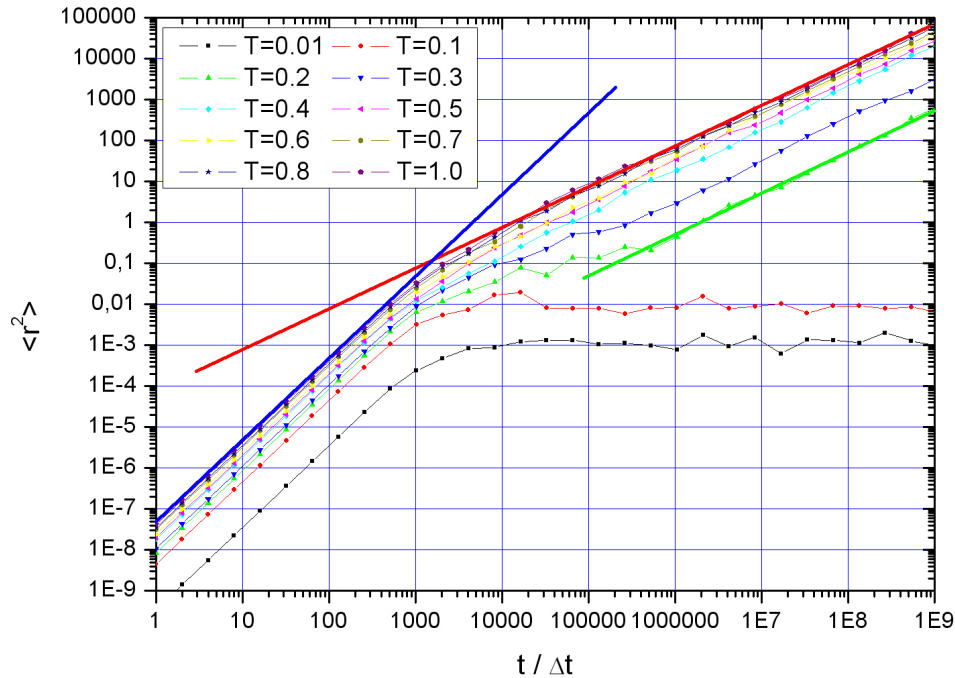


Abbildung 4.45: *Meansquare displacement* zweidimensionaler Lennard-Jones-Systeme mit Teilchendichte  $\rho = 1$  und Temperaturen zwischen  $T = 0.2 \dots 1$ .

von etwa 10% zwischen  $T = 0.3$  und  $T = 0.4$  ist deutlich sichtbar. Im Gegensatz zeigt das monoatomare System keinen derartigen deutlich ausgezeichneten Bereich. Als Ursprung dieses "Sprungs" im diatomaren System ist die Annahme eines Übergangs von einer festen (glasartigen) Phase in den flüssigen Zustand am wahrscheinlichsten. Um dies zu überprüfen wurde für den gleichen Parameterbereich die mittlere quadratische Versetzung (das MSD) berechnet.

In Abbildung 4.45 sind die Ergebnisse für verschiedene Temperaturen dargestellt. Für kurze Zeiten zeigt sich der typisch ballistische Bereich, in dem die Teilchen den freien Raum zwischen einander durchqueren, ohne durch die Wechselwirkungen beeinflusst zu werden (im Diagramm ist der Anstieg 2 durch die dicke blaue Linie gekennzeichnet). Für sehr große Zeiten (und für fast alle Temperaturen) zeigt sich diffusives Verhalten, was am Anstieg 1 der roten Vergleichsline ersichtlich ist. Für niedrige Temperaturen zeigt sich zwischen diesen beiden Regimen der sogenannte "Cage-Effect", der aus der Restriktion der Bewegungsfreiheit der Teilchen durch ihre Nachbarteilchen herrührt. Je geringer die Temperatur ist, umso länger bleibt dieser Käfig

aus umgebenden Partikeln bestehen und damit verharrt das MSD auf einem Niveau für diese Zeit. Erst nach ausreichend langer Zeit, kann das Teilchen diese Umgebung verlassen. Unterhalb der Glasübergangstemperatur wird das Teilchen diesen Bereich erst in unendlich langer Zeit verlassen. Im Übergang zum flüssigen Regime verkürzt sich diese Zeit immer mehr. Es ist anhand des MSD deutlich erkennbar, daß der Übergang hier zwischen  $T = 0.1$  und  $T = 0.2$  stattfindet. Das ist allerdings nicht in Übereinstimmung mit dem aus der Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktion. Um dies zu verstehen, muß man die Zeitspanne, in der die Korrelationsfunktion üblicherweise bestimmt wurde, genauer ansehen. Da die Korrelation nur für Schritte gebildet werden konnte an den die Vektoren orthogonalisiert wurden, sind zunächst nur Schritte ab 100 alle 100 betrachtet worden, das bedeutet, daß der Großteil der ballistischen Bewegung nicht erfaßt wurde. Üblicherweise wurden die Korrelation nur für die Länge von 1024 Orthogonalisierungsschritten gebildet, also bis zu ca. 100000 Zeitschritten im Verschiebungsdiagramm. Also wurden alle Entwicklungen des Systems oberhalb dieser Zeitspanne ebenfalls in den Korrelationen nicht abgebildet. Man erkennt aber, daß für die Temperaturen  $T = 0.2 \dots 0.3$  der Käfig-Effekt immernoch wirksam ist, und damit in der Korrelation ein festes System vorgegaukelt wird. Damit ist auch nicht verwunderlich, daß der Übergang zur flüssigen Phase erst für höhere Temperaturen richtig abgebildet wird. Insofern ist das ermittelte Ergebnis aus der Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktion doch richtig, wenn auch mit den obigen Einschränkungen. Behält man dies im Gedächtnis, ist es durchaus möglich, daß für das monoatomare Vergleichssystem in dem Temperaturbereich kein derartiger Übergang ermittelt werden konnte, weil der Bereich des Käfig-Effekts, "dank" der höheren Dichte im Temperaturbereich noch ausgedehnter ist.

#### 4.3.4 Zusammenfassung der 2D-Ergebnisse

Aus den Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktionen konnten in den zweidimensionalen Systemen ebenfalls zusätzliche Erkenntnisse abgeleitet werden. Übereinstimmend mit den eindimensionalen Systemen sind:

- Die Dispersion zwischen  $\omega$  und  $k$  ist wiederum gut durch eine Näherung in Anlehnung an die Phononentheorie möglich.
  - Die ermittelten effektiven Federkonstanten bewegen sich im selben Bereich, der auch aus den eindimensionalen Systemen bekannt ist.
  - Insbesondere die Federkonstanten des diatomaren Systems sind nahezu identisch mit den eindimensionalen Ergebnissen der Systeme mit Dichte  $\rho = 1$ , da hier der mittlere Teilchenabstand ungefähr der gleiche ist.
-

Allerdings ergeben sich (wie erwartet) auch einige Unterschiede:

- Die Steigerung der Federkonstanten mit der steigender Temperatur ist im zweidimensionalen Fall nicht in der selben Größenordnung zu verzeichnen.
  - Für das diatomare System ist kein optischer Zweig im Frequenzspektrum sichtbar, was vermutlich an der Dominanz der  $A - A$  und  $A - B$  Wechselwirkungen über die  $B - B$  Wechselwirkung begründet liegt, da diese nahezu gleiche Kopplungskonstanten in der harmonischen Näherung zu Folge haben.
  - Durch die zweite Dimension ergibt sich für das System die Möglichkeit, für geringe Temperaturen in den festen Zustand überzugehen. Für das diatomare System findet ein Glasübergang statt, der durch die passende Parameterwahl sichergestellt wird.
  - Der erwähnte Glasübergang kann durch die Ergebnisse der Korrelationsfunktionen festgestellt werden.
  - Durch den Zeitabschnitt, der von der Korrelation erfaßt wird, kann jedoch der Temperaturbereich des Übergangs zu größeren Temperaturen verschoben werden. Es ist anzunehmen, daß für längere Korrelationszeiten dieser Fehler zumindest teilweise verringert werden kann.
-

# Kapitel 5

## Zusammenfassung / Ausblick

### 5.1 Zusammenfassung

Die Charakterisierung von dynamischen Systemen mittels der Lyapunov-Exponenten/Vektoren und der auf ihnen basierenden Korrelationsfunktionen wurde für ein- und zweidimensionale binäre Lennard-Jones-Systeme durchgeführt. Dabei ergaben sich Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den bekannten Ergebnissen für monoatomare Lennard-Jones-Systeme. Die eindimensionalen Systeme zeigten die bereits aus [YR05] bekannten Eigenschaften hinsichtlich der Lyapunov-Spektren und statischen Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktionen. Zusätzlich zeigte sich, daß für steigende Massenverhältnisse die Lyapunov-Spektren Separation von Zeitskalen ausbilden. Dabei sind die Trends für Systeme hoher Dichte im Vergleich zu Systemen niedriger Dichte konträr. Zudem scheint es für Massenverhältnisse zwischen  $1 \dots 4$  einen gegensätzlichen Trend zu geben als für größere Massenunterschiede. Die statischen Korrelationsfunktionen zeigen für alle binären Systeme die gleiche Dichteabhängigkeit wie für monoatomare Systeme, insbesondere die identische Dispersionsrelation  $\lambda \sim k$  (für kleine  $k$ ) für Systeme niedriger Dichten. Das Massenverhältnis bewirkt einzig eine Änderung in der Steigung der linearen Dispersion. Identifiziert man die Lyapunov-Exponenten mit korrespondierenden Zeitskalen, kann durch eine der Phononendispersion entnommenen Skalierung ein Datenkollaps hergestellt werden. Ebenso liefert eine Beschreibung der Ergebnisse der dynamischen Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktionen mit der Phononentheorie für binäre eindimensionale harmonische Ketten gute Übereinstimmungen für Systeme mit Teilchendichten nahe  $\rho = 1$ . Insbesondere die Aufspaltung der Dispersionsrelation  $\omega(k)$  in einen akustischen und optischen Zweig kann konsistent zur Theorie in den LV-Korrelationsfunktionen beobachtet werden. Selbst für Systeme mit höheren Dichten, als der der harmonischen Kette nahegelegensten Dichte  $\rho = 1$ , sind

die grundlegenden Strukturen in den dynamischen Korrelationsfunktionen noch gut erklärbar. Allerdings zeigen sich zusätzliche durch die Anharmonizität hervorgerufene Frequenzbänder. Die für den Vergleich nötigen Konstanten (Federkonstante/ mittlerer Teilchenabstand) für die Berechnung der erwarteten Dispersionrelation können aus den Simulationen bestimmt werden. Es zeigt sich, daß sowohl der aus der Dispersionrelation bestimmte Teilchenabstand als auch die instantanen Federkonstanten zu guten Übereinstimmungen der Theorie mit den Ergebnissen der dynamischen Korrelationsfunktionen führen. Für die Ergebnisse der statischen Korrelationsfunktion zeigt eine gleichartige Annahme nur qualitative Übereinstimmungen. Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Korrelationsfunktion zeigt, daß sich die Frequenzen stark erhöhen und die Frequenzbänder aufgeweitet werden. Zudem wird für  $k$ -Werte außerhalb der ersten Brillouinzone eine Aufweitung der Rekurrenz beobachtet. Für Systeme mit geringeren Dichten wird die Beschreibung mit dem einfachen Modell zunehmend ungenauer. Dies ist sozusagen konträr zu dem Effekt, daß für Systeme geringer Dichte die Dispersion von  $\lambda \sim k$  im der statischen Korrelationsfunktion immer besser beobachtbar wird.

Mit den Erkenntnissen aus den eindimensionalen Systemen wurden gleichartige Simulationen mit einem monoatomaren System als auch mit einem binären Gemisch in zwei Dimensionen durchgeführt. Die benutzte Mischung wurde mit den gleichen Parametern wie in ([KA95a, KA95b]) zusammengestellt. Es ergibt sich eine zu den eindimensionalen Systemen vergleichbare Dispersionrelation zwischen  $\omega$  und  $k$ . Die aus der Phonoentheorie erhaltenen Konstanten stimmen im wesentlichen mit denen aus den eindimensionalen Systemen überein. Die Unterschiede in den experimentellen Federkonstanten zwischen dem monoatomaren System und den binären System lassen sich durch den geringeren "Platzbedarf" der binären Mischung bei gleicher Teilchendichte erklären. Am interessantesten ist die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Lyapunov-Vektor-Korrelationsfunktionen beider Systeme. Während sich für das monoatomare Systeme eine allmähliche Steigerung der Frequenzen ergibt, zeigt das binäre System einen Sprung im Temperaturbereich von  $T = 0.3 \cdots 0.4$ . Mit Hilfe der mittleren quadratischen Verschiebung (MSD) kann dieses Verhalten unter Berücksichtigung der Korrelationszeiten gut erklärt werden.

## 5.2 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit bieten vielfache Möglichkeiten zu weiteren Untersuchungen. Die eindimensionalen Systeme können durch Einbringen von Massenunordnung zur Untersuchung der statischen und dynamischen Eigenschaften verbessert werden. Eine Untersuchung von dynamischen Eigenschaften an harmonischen Ketten wurde in [H09] durchgeführt und könnte durch

---

eine entsprechende Untersuchung erweitert werden. Zum anderen könnte durch Vergrößerung der Systeme in zwei Dimensionen eine Untersuchung der statischen Korrelationsfunktionen in gleicher Weise wie im eindimensionalen Fall erfolgen. Ein Übergang zu dreidimensionalen Systemen würde eine Vergleichbarkeit mit experimentellen Ergebnissen für entsprechende Substanzen ermöglichen. Ein erster Schritt in dieser Richtung wurde in [RB08] schon getan. Seit dem Artikel von F. Ginelli et. al [GP07] wurde eine neue Art der Berechnung von Lyapunov-Vektoren vorgestellt. Die damit verfügbaren kovarianten Lyapunov-Vektoren charakterisieren die Tangentialraumdynamik besser als die in dieser Arbeit verwendeten orthogonalen Lyapunov-Vektoren. Eine Untersuchung der Gemeinsamkeiten und Unterschiede durch den Austausch der Vektoren wäre interessant.

In Anbetracht der vielen zukünftigen Untersuchungsmöglichkeiten, möchte ich dem Zitat Newtons am Anfang dieser Arbeit, dieses Sprichwort zur Seite stellen:

塵も積もれば山と成る。

(chiri mo tsumore ba yama to naru.)

Dieses japanische Sprichwort bedeutet übertragen, daß aus vielen kleinen Steinen (Staub) auch ein Berg wird. Ich hoffe, daß der kleine Kiesel des Wissens, den diese Arbeit darstellt, mit anderen zu einem Berg werden möge, um unser Verständnis zu erweitern und nicht unbeachtet am Strand der Erkenntnis verweilen muß.

# Literaturverzeichnis

- [AG65] G.Adam and J.Gibbs, On Temperature Depedence of Cooperative Relaxion Properties in Glass-Forming Liquids, J. Chem. Phys. **43,1**, 139-146 (1965)
- [BD81] M. Bishop, M. Derosa, J. Lalli, Molecular dynamics simulations of one-dimensional Lennard-Jones systems, J. Stat. Phys. **25/2**, 229-235 (1981)
- [BG84] U. Bengtzellius, W. Götze and A. Sjölander, Dynamics of supercooled liquids and the glass transition, J. Phys. C **17**, 5915-5934 (1984)
- [BG00] M. Basso, L. Giarрэ, M. Dahlen and I. Mezic, Complex Dynamics in a Harmonically Exited Lennard-Jones-Oscillator: Microcantilever-Sample Interaction in Scanning Probe Microscopes, J. Dyn. Sys. Meas. Control **122**, Is. 1 240-246 (2000)
- [BH90] A.M. Bazhenov, D.M. Heyes, Dynamical properties and transport coefficients of one-dimesional Lennard-Jones fluids, The Journ. of Chem. Phys. **92**, 1106-1116 (1990)
- [BS06] L. Bergmann, C. Schäfer, K. Kleinermands, Lehrbuch der Experimentalphysik: Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten, S421 oben, ISBN-10: 3-11-017484-7, (de Gruyter Verlag) (2006)
- [CP99] M. Canales, J.A. Padró, Dynamic Properties of Lennard-Jones fluids and liquid metals, Phys. Rev. E, **60,1**, 551-558 (1999)
- [CT59] M.H. Cohen and D. Turnbull, Molecular Transport in Liquids and Glasses, J.Chem. Phys. **31**, 1164-1173 (1959)
- [DE92] D. Ruelle, J.P. Eckmann, Fundamental limitations for estimating dimensions of Lyapunov-exponents in dynamical Systems, Physica B **56**, 185-187 (1992)
- [DH02] C. Dellago, Wm.G. Hoover, H.A. Posch, Fluctuations, convergence times, correlation functions, and power laws from many-body lyapunov spectra for soft and hard disks and spheres, Phys. Rev. E **65**, 056216-7 (2002)



- 
- [DS01] P.G. Debenedetti, F.H. Stillinger, Supercooled liquids and the Glass Transition, *Nature* **410**, 259-267 (2001)
- [EC04] J.P. Eckmann and P. Collet, Lyapunov Multipliers and Decay of Correlation Functions in Dynamical Systems, *J. Stat. Phys.* **115**, 217-254 (2004)
- [EG00] J.P. Eckmann and O. Gat, Hydrodynamic Lyapunov modes in translation invariant systems, *J. Stat. Phys.* **98**, 775-798 (2000)
- [EF04] J.P. Eckmann, C. Forster, H.A. Posch, E. Zabey, Lyapunov-Modes in hard-disk Systems, *J. Stat. Phys.* **118**, 795-811 (2005)
- [EN91] R.M. Ernst, S.R. Nagel, and G.S. Grest, Search for a correlation length in a simulation of the glass transition, *Phys. Rev B* **43**, 8070-8080 (1991)
- [EO86] J.P. Eckmann, S. Oliffson-Kamhorst, D. Ruelle, S. Ciliberto, Lyapunov Exponents from Time Series, *Phys. Rev. A* **34**, 4971-4979 (1986)
- [EP08] J.P. Eckmann and I. Procaccia, Ergodicity and slowing down in glass-forming systems with soft potentials: No finite-temperature singularities, *Phys. Rev. E* **78**, 011503-10 (2008)
- [EW88] J.P. Eckmann and C.F. Wayne, Lyapunov Exponents for infinite chains of nonlinear oscillators, *J. Stat. Phys.* **50**, 853-878 (1988)
- [FH04] C. Forster, R. Hirschl, H.A. Posch, and Wm.G. Hoover, Perturbed phase-space-dynamics of hard-disk fluids, *Physica D* **187** 1-4, 294-310 (2004)
- [FP05] C. Forster and H.A. Posch, Lyapunov-Modes in soft disk fluids, *New J. Phys.* **7**, 32, 19 (2005)
- [GP07] F. Ginelli, P. Poggi, A. Turchi, H. Chaté, R. Livi, and A. Politi, Characterizing Dynamics with Covariant Lyapunov Vectors, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 130601-4 (2007)
- [H54] L. van Hove, Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles, *Phys. Rev.* **95**, 1, 249-162 (1954)
- [H86] Wm.G. Hoover, *Molecular Dynamics, Lecture Notes in Physics* **258**, (Springer-Verlag) (1986)
- [H08] Wm.G. Hoover, 50 Years of Computer Simulations - a personal Review, arXiv:0812.2086v2 (preprint)
-

- 
- [H09] Kai Helbig, Density correlation functions and the dynamic structure factor of Lyapunov modes in disordered chains, Diplomarbeit, (2009)
- [HM65] H.Mori, Transport, Collective Motion and Brownian Motion, Prog. Theor. Phys. **33**, 423-455 (1965)
- [HM86] H-P. Hansen and I.R. McDonald, Theory of Simple Liquids (Academic London) (1986)
- [HP02] Wm. G. Hoover, H.A. Posch, C. Forster, C. Dellago and Mary Zhou, Lyapunov Modes of Two-Dimensional Many-Body Systems; Soft Disks, Hard Disks, and Rotors, J. Stat.Phys. **109** 3-4 (2002)
- [K05] C.Kittel, Einführung in die Festkörperphysik. 14. überarbeitete und erweiterte Auflage, p101-119, ISBN 3-486-57723-9, (Oldenbourg Verlag) 2005
- [KA94] Scaling Behaviour in the  $\beta$ -Relaxation Regime of a Supercooled Lennard-Jones Mixture, Phys. Rev. Lett. **73**, 1376-1379 (1994)
- [KA95a] W. Kob, H.C. Andersen, Mode Coupling Theory for a supercooled binary Lennard-Jones-mixture I: The van Hove- correlation function, Phys. Rev. E **51**, 4626-4641 (1995)
- [KA95b] W. Kob, H.C. Andersen, Mode Coupling Theory for a supercooled binary Lennard-Jones-mixture II: Intermediate scattering function and dynamic susceptibility, Phys. Rev. E **52** 4134-4153 (1995)
- [KB93] S.A. Kiselev, S.R. Bickham and A.J. Sievers, Anharmonic gap modes in a perfect one-dimensional diatomic lattice for standard two-body nearest neighbour potentials, Phys. Rev. B. **48**, 18, 13508-13511 (1993)
- [KD97] W. Kob, C. Donati, S.J. Plinton, P.H.Poole, S.C. Glotzer, Dynamic Heterogeneity in a supercooled Lennard-Jones Liquid, Phys. Rev. Lett. **79**, 2827-2830 (1997)
- [LJ24] J.E. Lennard-Jones, On the determination of Molecular Fields II: From Equation of State of a Gas, Proc. R. Soc. London, Ser. A **106**, 463-472 (1924)
- [LS05] S. Lepri, P. Sandri, A. Politi, The one-dimensional Lennard-Jones system: Collective fluctuations and breakdown of hydrodynamics, Eur. Phys. J. B. **45**, 549-555 (2005)
- [MH01] T.H. Middleton, J. Hernández-Rojas, P.N. Mortenson, and P.J. Wales, Crystals of binary Lennard-Jones solids, Phys. Rev B **64**, 184201-7 (2001)
-

- 
- [MP02] Lj. Milanovic and H.A. Posch, Localized and delocalized Modes in the tangent space dynamics of planar hard dumbbell fluids, *J. Molec. Liq.* **96-97**, 221-244 (2002)
- [NT07] T. Narumi, M. Tokuyama, How different is the dynamics of a Lennard-Jones Binary fluid from One-Component Lennard-Jones-Fluid?, *Rep. Inst. Fluid Science* **19**, 73-78, (2007)
- [O68] V.I. Oseledec, A Multiplicative Ergodic Theorem: Lyapunov Characteristic Numbers for Dynamical Systems, *Trans. Mosc. Math. Soc.* **19**, 197-231 (1968).
- [O81] E.Ott, Strange Attractors and Chaotic Motions of Dynamical Systems, *Rev. Mod Phys.* **53**, 655-671 (1981)
- [OY99] T. Okabe, H. Yamada, and Masaki Goda, Dynamical properties of one-dimensional Lennards-Jones lattice, *Physica B* **263-264**, 445-447 (1999)
- [O00] J.Ortner, Dynamic Structure Factor and Collective Excitations of Neutral and Coulomb Fluids, *Phys. Script.* Vol **T84**, 60-72, (2000)
- [OY00] T. Okabe, H. Yamada, Lyapunov Analysis of One-Dimensional Lennard-Jones System, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **138**, 578-579 (2000)
- [PH88] H.A. Posch, Wm. G. Hoover, Lyapunov Instability of dense Lennard-Jones Fluids, *Phys. Rev. A* **38**, 473-482, (1998)
- [RA98] R.Richert, C.A. Angell, Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy, *J. Chem. Phys.*, **108** 21, 9016-9026, (1998)
- [RB08] M. Romero-Batista et. al. and E. Braun, Lyapunov modes in three-dimensional Lennard-Jones fluids, *J. Phys. A Math. Theor.* **41**, 375101-28 (2008)
- [RKG83] G. Radons, J. Keller and T. Geisel, Dynamic Structure Factor of a One-Dimensional Harmonic Liquid, *Z. Phys. B - Cond. Mat.* **50**, 289-296 (1983)
- [RY04] G. Radons, H.L. Yang, Static and Dynamic Correlations in Many-Particle Lyapunov Vectors, *arXiv:nlin/0404028v1* (2004)
- [S95] F.H. Stillinger, Statistical Mechanics of metastable matter - superheated and stretched liquids, *Phys. Rev. E* **52**, 4685-4690 (1995)
- [S96] S.Sastry, Lyapunov Spectra, Instantaneous Normal Mode Spectra, and Relaxation in the Lennard-Jones liquid, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3738-3741 (1996)
-

- 
- [TM02] T. Taniguchi, G.P. Morris, Stepwise structure of Lyapunov spectra for many particle systems using random matrix dynamics, *Phys. Rev. E* **65**, 056202-15 (2002)
- [TM05] T. Taniguchi and G.P. Morris, Time oscillating Lyapunov-modes and auto-correlation functions for quasi-one-dimensional systems, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 154191-4 (2005)
- [TM06] T. Taniguchi, G.P. Morris, Lyapunov Modes and time-correlation functions for two-dimensional Systems, *Eur. Phys. J.B: Cond. Matter and Complex Systems* **50** 1-2, 305-309 (2006)
- [W04] A.S. de Wijn, Lyapunov- Spectra of billiards with cylindrical scatters: comparison with many-particle Systems, *Phys. Rev. E* **72** 026216-26, (2005)
- [WS85] T.A. Weber, F.H. Stillinger, Local order and structural transitions in amorphous metal/metalloid alloys, *Phys. Rev B* **31**, 1954-1963 (1985)
- [YR05] H.L. Yang and G. Radons, Lyapunov instability of Lennard-Jones Fluids, *Phys. Rev. E* **71**, 036211-25 (2005)
- [YR06a] H.L. Yang and G. Radons, Universal features of Hydrodynamic Lyapunov modes in extended systems with continuous symmetries, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 074101-4 (2006)
- [YR06b] H.L. Yang and G. Radons, Dynamical behaviour of hydrodynamic Lyapunov modes in coupled map-lattices, *Phys. Rev. E* **73**, 016208-14 (2006)
- [YR06c] H.L. Yang and G. Radons, Hydrodynamic Lyapunov Modes and strong stochasticity threshold in Fermi-Pasta-Ulam Models, *Phys. Rev. E* **73**, 066201-12 (2006)
- [YR06d] H.L. Yang and G. Radons, Hydrodynamic Lyapunov Modes in coupled map-lattices, *Phys. Rev. E* **73** 016202-18 (2006)
- [YR07] H.L. Yang and G. Radons, Lyapunov Spectral Gap and Branch Splitting of Lyapunov Modes in a Diatomic System. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 164101-4 (2007)
-

# Kapitel 6

## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbständig, nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen, sowie ohne unzulässige Hilfe Dritter verfaßt habe.

Chemnitz, 26. Februar 2011

Christian Drobniowski

## Danksagung

Mein Dank gilt zuerst Professor Dr. Günter Radons, der als mein Betreuer nicht nur die Entstehung der Dissertation ermöglicht hat, sondern mir auch stets mit Rat und Tat zur Seite stand. Desweiteren danke ich allen Kollegen der Professur Komplexe Systeme und Nichtlineare Dynamik, die in den zurückliegenden Jahren durch zahlreiche Hinweise und Diskussionen den Fortschritt der Arbeit gefördert haben. Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie und Freunden, die jederzeit mein Promotionsvorhaben unterstützt haben, danken.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Felix Karl Christian Drobniewski

Hauptstraße 141

09221 Neukirchen/Erzgebirge

Geb. am 09. Februar 1979 in Frankenberg (Sachsen)

## Schulbildung

09/1985–07/1988 Grundschule Neukirchen

09/1988–07/1991 Mittelschule Neukirchen

09/1991–06/1997 Gymnasium Einsiedel

## Wehrdienst

09/1997–11/1997 Grundausbildung

11/1997–06/1998 Grundwehrdienst

## Studium

10/1998–09/2000 Physikvordiplom

10/2000–03/2004 Physikdiplom an der TU Chemnitz

Diplomarbeit mit dem Thema *Elektrische Eigenschaften von Silicium/Silicid Strukturen*

04/2004–09/2009 Promotionsstudent an der Fakultät für Physik der TU Chemnitz zu dem Thema *Hydrodynamische Lyapunov-Moden in mehrkomponentigen Lennard-Jones-Flüssigkeiten*

26. Februar 2011